Über Sauerstoffperowskite mit Ta^{5+}, Te^{6+}, W^{6+} und U^{6+} unter besonderer Berücksichtigung der Photolumineszenz

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Wolfgang Wischert
aus Kandern

1981

Über Sauerstoffperowskite mit Ta^{5+}, Te^{6+}, W^{6+} und U^{6+} unter besonderer Berücksichtigung der Photolumineszenz

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Wolfgang Wischert
aus Kandern

1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 9. Juli 1981

Dekan: Professor Dr. E. REINHARD

1. Berichterstatter: Professor Dr. S. KEMMLER-SACK

2. Berichterstatter: Professor Dr. D. OELKRUG

Meinen Eltern gewidmet

A b s t r a c t

Wischert, Wolfgang

Über Sauerstoffperowskite mit Ta^{5+}, Te^{6+}, W^{6+} und U^{6+} unter besonderer Berücksichtigung der Photolumineszenz

Reaktionsansätze der Stöchiometrie $Ba_2B^{3+}_{2/3}WO_6$ mit $B^{3+} = Co^{3+}$, Fe^{3+}, In^{3+} und Sc^{3+} führen zu Produkten, die kubische Perowskitphasen (bzw. kubische und hexagonale für die beiden letzteren Kationen) enthalten. Für $B^{3+} = Co^{3+}$ entsteht unter Reduktion des Cobalts Ba_2CoWO_6 mit einer Gitterkonstanten von a = 8.1o5 Å im Gemisch mit $BaWO_4$ und $BaCO_3$. Die Hauptprodukte aus den übrigen Darstellungsversuchen wurden röntgenographisch näher charakterisiert.

$Ba_3PrTa_3O_{12}$ kristallisiert in einer 12L-Struktur der Sequenz $(hhcc)_3$ in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ mit den Gitterkonstanten a = 5.738 Å und c = 28.18 Å, (hexagonale Achsen). Die Verbindung zeigt das für Pr^{3+} in oxidischen Festkörpern typische Verhalten im Elektronenspektrum, nachgewiesen an Hand der Photolumineszenz- und diffusen Reflexionsspektren.

Mischkristalle in den Systemen $Ba_2MgTe_xU_{1-x}O_6$ und $Ba_2Gd_{2/3}W_xU_{1-x}O_6$ bilden kubische, geordnete Perowskitphasen aus. (Bei der letzteren Reihe existieren für x = o.95 und x = o.99 sowie x = 1 eine hexagonale Modifikation). Die Oktaeder des erstgenannten Systems sind schwach, die des letztgenannten stärker deformiert. Dies geht aus den diffusen Reflexionsspektren und den Schwingungsspektren hervor. Die Uran enthaltenden Verbindungen beider Systeme zeigen Photolumineszenz, wobei diejenigen mit Magnesium grüne, die Gadolinium enthaltenden orange Farbe der Emission aufweisen. Die Photolumineszenzspektren zeigen bei tiefen Temperaturen Schwingungsfeinstruktur. Diese kann interpretiert werden bei Annahme der Kopplung des o-o-Übergangs der untersuchten Verbindungen mit der totalsymmetrischen Valenzschwingung der in ihnen enthaltenen UO_6-Oktaeder.

Meiner verehrten Lehrerin, Frau Professor Dr. S. KEMMLER-SACK möchte ich für die Überlassung des Themas, die Anleitung und die vielen sehr hilfreichen Anregungen herzlich danken.

Herrn Professor Dr. D. OELKRUG danke ich für die Genehmigung mit seiner Anlage Lumineszenzspektren messen zu dürfen, für die Mühe der Einarbeitung in das Gebiet der Lumineszenzspektroskopie und die vielen wertvollen Hinweise.

Die Herren Dr. A. LORCH und Dr. G. GAUGLITZ seien für ihre großzügige Hilfe und stete Diskussionsbereitschaft, speziell bei der Korrektur der Lumineszenzspektren bedankt.

Ferner gilt mein Dank Frau R. HÜPPER für die Anfertigung der Zählrohraufnahmen, Herrn Professor Dr. E. LINDNER und Herrn G. FARAG für die Messung der FIR- und Ramanspektren, sowie Herrn Professor Dr. E. BAYER für die Erlaubnis zur Messung von Atomabsorptionsspektren und Herrn Dr. W. JÄGER für die Hilfestellung bei den Messungen.

Außerdem danke ich, auch stellvertretend für alle Kollegen, den Herren Dr. H. J. SCHITTENHELM und Dipl. Chem. C. SCHOLZ für ihr Interesse an meiner Arbeit und die Weitergabe ihrer Erfahrung auf dem Gebiet der Festkörperforschung.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Zielsetzung 1

1.1 Einleitung 1
1.2 Zielsetzung 2

2 Über Verbindungen der Zusammensetzung $Ba_2B_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ mit $B^{3+} = Co^{3+}$, Fe^{3+}, In^{3+} und Sc^{3+} 5

2.1 Experimentelle Methoden 5
2.1.1 Versuche zur Darstellung von $Ba_2Co_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ . . . 5
2.1.2 Versuche zur Darstellung von $Ba_2Fe_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ . . . 6
2.1.3 Versuche zur Darstellung von In- und Sc-Präparaten 7
2.2 Röntgenographische Ergebnisse 7
2.2.1 Cobaltpräparate 7
2.2.2 Eisenpräparate 9
2.2.3 Indium- und Scandiumpräparate 11
2.3 Diskussion 16
2.3.1 $Ba_2Co_{2/3}WO_6$-Phasen 16
2.3.2 $Ba_2Fe_{2/3}WO_6$-Phasen 18
2.3.3 Phasen mit In und Sc 21

3 $Ba_3PrTa_3\square O_{12}$ 24

3.1 Darstellung 24
3.2 Röntgenographische Eigenschaften 24
3.3 Spektroskopische Eigenschaften 29
3.3.1 Diffuse Reflexionsspektren 29
3.3.2 IR- und FIR-Spektren, Ramanmessungen 3o
3.3.3 Photolumineszenz von $Ba_3PrTa_3\square O_{12}$ und $Ba_3La_{o.9}Pr_{o.1}Ta_3\square O_{12}$ 31
3.4 Diskussion 33

4 Die Reihe $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_xU_{1-x}O_6$ 38

4.1 Darstellung 38
4.2 Röntgenographische Daten 39

4.3 Diffuse Reflexionsspektren 42
4.4 IR-, FIR- und Ramanspektren 47
4.5 Photolumineszenz 54
4.5.1 Historische und theoretische Grundlagen 54
4.5.2 Experimentelle Ergebnisse 58
4.5.2.1 Photolumineszenzspektren bei Raumtemperatur . . 58
4.5.2.2 Raumtemperaturanregungsspektren 6o
4.5.2.3 Photolumineszenzspektren bei etwa lo K 62
4.5.2.4 Abklingzeiten 67
4.5.3 Diskussion der Meßergebnisse 69
4.5.3.1 Bandenzuordnung 74
4.5.3.2 MO-Diagramm 8o
4.5.3.3 Vergleich der Anregungs-, Photolumineszenz- und diffusen Reflexionsspektren 82

5 Die Reihe $Ba_2MgTe_xU_{1-x}O_6$ 85

5.1 Darstellung 86
5.2 Röntgenographische Eigenschaften 87
5.3 Spektroskopische Eigenschaften 89
5.3.1 Diffuse Reflexionsspektren 89
5.3.2 IR-, FIR- und Ramanspektren 92
5.4 Photolumineszenzspektren 96
5.4.1 Photolumineszenzspektren bei Raumtemperatur . . . 97
5.4.2 Photolumineszenzspektren bei etwa 77 K 98
5.4.3 Analyse und Diskussion lo2

6 Lumineszenzmeßanlage lo6

6.1 Problemstellung lo6
6.2 Projektierung lo6
6.3 Realisierung des Vorhabens lo7
6.4 Vergleichsmessung lo8
6.5 Messung mit verschiedenen Empfängern lo9
6.6 Aspekte 111

7 Experimentelles 114

7.1 Ausgangsmaterialien 114
7.2 Weitere Ausgangsverbindungen 114
7.2.1 WO_3 114
7.2.2 UO_3 und U_3O_8 115
7.2.3 α-Fe_2O_3 115
7.2.4 Aktiviertes Co_2O_3 116
7.2.5 Aktiviertes In_2O_3 116
7.3 Darstellungsmethoden 116
7.3.1 Die Carbonatmethode 116
7.3.2 Die Nitratmethode 117
7.3.3 Die Jodatmethode 117
7.3.4 Die Nitratmethode mit Lösungen 118
7.3.5 Vergleichende Betrachtungen 118
7.3.6 Spezielle Arbeitsverfahren 121
7.3.7 Durchführung der Hochtemperaturreaktionen 122
7.4 Röntgenographische Untersuchungen 122
7.5 Diffuse Reflexionsspektren 123
7.6 IR-, FIR- und Ramanspektren 124
7.7 Lumineszenzmessungen 124
7.7.1 Anlage 2 124
7.7.2 Die eigene Meßanlage 1 126
7.7.3 Tieftemperaturmessungen 126
7.7.4 S_{norm}-Werte 127
7.8 Verwendete Rechenprogramme 127
7.9 Analysendaten, Arbeitsvorschriften und Dichtewerte 128
7.9.1 $Ba_3PrTa_3\square O_{12}$ 128
7.9.2 $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_xU_{1-x}O_6$ 128
7.9.3 $Ba_2MgTe_xU_{1-x}O_6$ 13o

8 Literaturverzeichnis 131

1 Einleitung und Zielsetzung

1.1 Einleitung

Ternäre Oxide der Stöchiometrie ABO_3 zeigen häufig Perowskitstruktur [1] in verschiedenen Varianten der Gittersymmetrie. Verbindungen dieser Art sind oft durch Festkörperreaktion bei hohen Temperaturen darstellbar. Besonderes Interesse finden die elektrischen, magnetischen und optischen Eigenschaften der Reaktionsprodukte. Dies läßt sich auch daraus ersehen, daß ein Teil solcher synthetischen Materialien eine weitverbreitete kommerzielle Nutzung findet.

Abgeleitet vom Typ ABO_3 sind quaternäre Oxide der Zusammensetzung A_2BMO_6 [2]. Diese Verbindungen sind in vielfältigen Formen darstellbar, da alle theoretisch möglichen Ladungskombinationen von B und M realisierbar sind. Bei hinreichend großer Ladungsdifferenz und Größenunterschied wird mitunter eine geordnete Verteilung der Kationen beobachtet [3]. (Beispiel: $A_2B^{2+}M^{6+}O_6$). Davon abgeleitet existieren Varianten, bei denen ein stöchiometrischer Anteil $x < 1$ des B^{2+}-Kations (bezogen auf die Formeleinheit) auf Kosten des M^{6+}-Kations ersetzt wird [4].

Ausgehend vom Typ $A_2B^{2+}M^{6+}O_6$ lassen sich weitere Verbindungsklassen erhalten, bei denen zum Beispiel B^{2+} durch ein 3wertiges Kation ersetzt ist [5]. Aus Gründen der Ladungsneutralität bleiben die B-Positionen zu 1/3 unbesetzt: $A_2B^{3+}_{2/3}\square_{1/3}M^{6+}O_6$.

Im Rahmen dieser Arbeit finden darüber hinaus Verbindungen mit rhomboedrischen und hexagonalen Gittersystemen besondere Beachtung. Diese sind einzureihen in eine Gruppe der n-Schichtenstrukturen [6] mit n als der Zahl der AO_3-Schichten, die innerhalb der Identitätsperiode liegen. Solche Festkörper werden in der Literatur als hexagonale Perowskitstapelvarianten bezeichnet.

Charakteristisch für die in dieser Arbeit zu besprechenden n-Schichtenstrukturen ist die Bildung eines Dreierblockes flächenverknüpfter Oktaeder. Dieser Dreierblock enthält Schwermetallkationen in den beiden äußeren Oktaederzentren und eine nicht besetzte Position im mittleren Oktaeder. Wie aus Bild 1 zu ersehen ist, ergeben sich die verschiedenen Stapelvarianten dann aus der Zahl der eckenverknüpften Oktaeder, die die Dreierblöcke miteinander verbinden. So enthält die dargestellte 18L-Struktur jeweils drei eckenverknüpfte, verbrückende Oktaeder zwischen Dreierblöcken. Die Stapelfolge innerhalb der Identitätsperiode lautet $(hhcccc)_3$; Raumgruppe $R\bar{3}m$. Wenn im folgenden von 18L-Strukturen berichtet wird, so ist immer diese Stapelfolge gemeint. (Für den Fall der 18L-Struktur in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ gibt es noch zwei weitere mögliche Sequenzen: $(hhhhcc)_3$ und $(hchccc)_3$).

Ebenfalls der Raumgruppe $R\bar{3}m$ zuzuordnen ist die 12L-Struktur mit der Stapelfolge $(hhcc)_3$. Für rhomboedrisch kristallisierende 12L-Folgen existiert nur diese Sequenz.

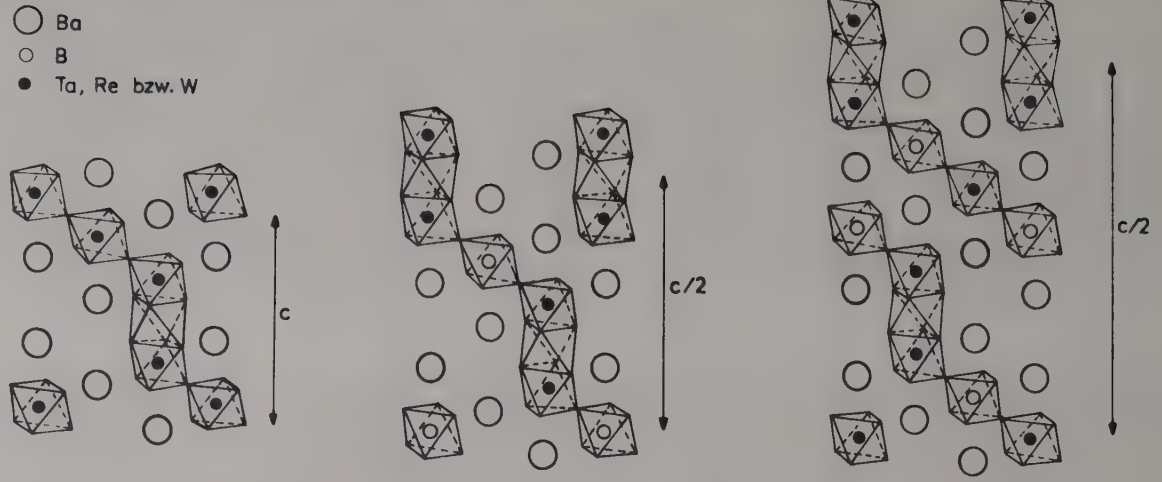
Für hexagonale 5L-Strukturen (Raumgruppe $P\bar{3}m1$) ist in Bild 1 die einzig mögliche Stapelvariante (hhccc) dargestellt.

1.2 Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit war:

a) Die Klärung der Phasenverhältnisse an Verbindungen $Ba_2B^{3+}_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ mit $B^{3+} = Co^{3+}$, Fe^{3+}, In^{3+} und Sc^{3+};

b) Untersuchungen und Intensitätsberechnungen an Perowskiten der Zusammensetzung $Ba_3SE^{3+}Ta_3\square O_{12}$ mit $SE^{3+} = Pr^{3+}$, an $Ba_2B^{3+}_{1/3}\square_{2/3}Re^{7+}O_6$ mit $B^{3+} = Gd^{3+}$ (12L-Struktur [7]), an Verbindungen mit 18L-Struktur [8] und der Zusammensetzung $Ba_2B^{3+}_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ mit $B^{3+} = Gd^{3+}$ und Lu^{3+} sowie innerhalb des Systems $Ba_2Gd^{3+}_{2/3}\square_{1/3}W_xU_{1-x}O_6$ (18L-Struktur [9]) für $x = 0.95$ und $x = 0.99$ (hexagonale Formen);



$Ba_5Ta_4\square O_{15}$ - Typ: 5 L

Stapelfolge hhccc

R.G. $P\bar{3}m1$

$Ba_2B^{III}_{1/3}\square_{2/3}ReO_6$ -Typ

bzw.

$Ba_4Co\square Re_2O_{12}$ -Typ } 12 L

Stapelfolge hhcchhcchhcc

R.G. $R\bar{3}m$

$Ba_2B^{III}_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ -Typ: 18L

Stapelfolge hhcccchhcccchhcccc

R.G. $R\bar{3}m$

Bild 1

Schnitt durch die (11o)-Ebene der trigonal aufgestellten rhomboedrischen Zellen bzw. der hexagonalen Zelle von $Ba_2B^{3+}_{1/3}\square_{2/3}ReO_6$, $Ba_2B^{3+}_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ bzw. $Ba_4Ta_5\square O_{15}$

c) Untersuchungen der strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften in den Systemen $Ba_2Gd^{3+}_{2/3}\square_{1/3}W_xU_{1-x}O_6$ (kubische Mischkristalle) und $Ba_2MgTe_xU_{1-x}O_6$ unter besonderer Berücksichtigung der Photolumineszenz des eingebauten U^{6+} sowie

d) Projektierung und Aufbau einer Meßanlage für die Messung von Photolumineszenzspektren bei möglichst großer Variabilität der experimentellen Bedingungen.

Verschiedene Teile der Arbeit wurden bereits publiziert:

1) S. KEMMLER-SACK, W. WISCHERT und U. TREIBER, Strukturbestimmungen an Verbindungen vom Typ $Ba_2B^{III}_{1/3}\square_{2/3}Re^{VII}O_6$, Z. anorg. allg. Chem. 444, 19o (1978);

2) W. WISCHERT, H. J. SCHITTENHELM und S. KEMMLER-SACK, Strukturbestimmungen an H-$Ba_2Lu_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ - eine neue rhomboedrische Stapelvariante mit 18 Schichten, Z. anorg. allg. Chem. 448, 119 (1979);

3) W. WISCHERT, H. J. SCHITTENHELM und S. KEMMLER-SACK, Über das System $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}U_{1-x}W_xO_6$ sowie hexagonale Perowskite vom 18-Schichtentyp, Z. anorg. allg. Chem. 439, 25o (1978).

Über die Ergebnisse der Publikationen 2) und 3) wird im folgenden zusammenfassend berichtet. Die weiteren Resultate werden mitgeteilt und diskutiert.

2 Über Verbindungen der Zusammensetzung $Ba_2B^{3+}_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ mit $B^{3+} = Co^{3+}$, Fe^{3+}, In^{3+} und Sc^{3+}

Nach Arbeiten von H. J. SCHITTENHELM und S. KEMMLER-SACK existieren Verbindungen $Ba_2B^{3+}_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ mit $B^{3+} = Nd^{3+}$, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, Yb^{3+}, Lu^{3+} und Y^{3+} lo). Hiervon kristallisieren Perowskite mit $B^{3+} = Nd^{3+}$ bis Eu^{3+} lediglich in einem kubischen, 1:1 geordneten Gitter, alle anderen sind polymorph. Neben der entsprechenden kubischen Form wird eine hexagonale Modifikation beobachtet.

Über analoge Verbindungen mit B^{3+} =

- In^{3+} (Hauptgruppenelement d^{10}-Konfiguration)
- Sc^{3+} (Nebengruppenelement d^0 -Konfiguration)
- Co^{3+} und Fe^{3+} (Übergangsmetalle)

war bislang nichts bekannt.

2.1 Experimentelle Methoden

2.1.1 Versuche zur Darstellung von $Ba_2Co_{2/3}\square_{1/3}WO_6$

Ansätze der Stöchiometrie $Ba_2Co_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ wurden nach der Carbonatmethode dargestellt aus $BaCO_3$ sowie Co_2O_3 und WO_3. Präparationen nach der Nitratmethode mit $Ba(NO_3)_2$, Co_2O_3 und WO_3 waren ebenfalls geeignet. (Die hier und im folgenden angeführten Arbeitsmethoden sind im experimentellen Teil unter 7.3 ausführlich beschrieben).

Da die Reaktivität des käuflichen Co_2O_3 nicht den Erwartungen entsprach, (weil die Glühtemperaturen beim Herstellungsprozeß wahrscheinlich höher liegen, als bei selbst dargestellten Reaktionsansätzen), kam ein aus dem Hexanitrocobaltat(III) bei 300 °C hergestelltes Co_2O_3 zum Einsatz. Reaktiveres Ausgangsmaterial ließ sich auch durch die Verwendung eingestell-

ter Lösungen von Cobalt(II)nitrat erhalten. Die berechnete Menge Lösung wurde in eine salpetersaure Aufschlämmung von $Ba(NO_3)_2$ und WO_3 eingebracht, zur Trockene eingedampft und analog zur Nitratmethode weiterverarbeitet.

Auf die genannte Weise dargestelltes Co_2O_3 reagiert bei gleichen Reaktionszeiten mit den anderen Komponenten zu Produkten, die weniger Verunreinigungen enthalten als solche, die sich mit Hilfe des käuflichen Cobaltoxids darstellen ließen.

Zur Erzielung einer gut oxidierenden Atmosphäre erfolgten die ersten Glühvorgänge im Sauerstoffstrom. Nachdem sich zeigte, daß das Cobalt nach der Reaktion ohnehin überwiegend 2wertig vorliegt, wurde auf den Sauerstoffstrom verzichtet. Die völlige Reproduzierbarkeit der weiteren Versuchsergebnisse rechtfertigte diese Maßnahme.

Das zu Vergleichszwecken benötigte Ba_2CoWO_6 konnte nach der Nitratmethode dargestellt werden.

2.1.2 Versuche zur Darstellung von $Ba_2Fe_{2/3}\square_{1/3}WO_6$

Die Darstellung von Produkten der Stöchiometrie $Ba_2Fe_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ erfolgte nach der Nitratmethode und der Carbonatmethode. Das käufliche Fe_2O_3 ist hochgeglüht und reagiert schlecht mit den Komponenten WO_3 und $Ba(NO_3)_2$ oder $BaCO_3$. (Diese Tatsache ist schon länger bekannt. Magnetische Messungen an eisenhaltigen Perowskitverbindungen zeigen noch sehr geringe Mengen an nicht umgesetztem Eisen(III)oxid an [14]).

Die Reaktivität ließ sich erhöhen durch die Verwendung von Fe_2O_3, das aus Eisencarbonyl gewonnen wird und eine spezifische Oberfläche von etwa 2o m^2/g aufweist. (Das Präparat wurde in dankenswerter Weise von der Firma BASF zur Verfügung gestellt). Eine weitere Verbesserung des Reaktionsvermögens des Eisenoxides konnte durch die Verwendung eingestellter

$Fe(NO_3)_3$-Lösungen und durch Zersetzung des Nitrats im Gemisch mit den anderen Komponenten bei niedrigen Temperaturen (maximal 3oo °C) erreicht werden.

Bei Präparaten der Zusammensetzung $Ba_2Fe_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ ist auch die Jodatmethode mit Erfolg anwendbar. (Zur Reaktivität der Ausgangsoxide und zu den Darstellungsarten siehe experimenteller Teil unter 7.3).

2.1.3 Darstellung von In- und Sc-Präparaten

Die Darstellung von Phasen der Stöchiometrie $Ba_2B^{3+}_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ mit $B^{3+} = In^{3+}$ und Sc^{3+} erfolgte nach der Nitratmethode aus $Ba(NO_3)_2$, WO_3 und B_2O_3 sowie nach der Carbonatmethode aus den zuletzt genannten Oxiden und $BaCO_3$. Bei der Nitratmethode muß auf möglichst vollständige Lösung des B_2O_3 in Salpetersäure geachtet werden.

In einer Reihe von Ansätzen kam ein über das Oxalat aktiviertes Indiumoxid zum Einsatz.

Präparate der Zusammensetzung $Ba_3In_2WO_9$ und $Ba_3Sc_2WO_9$ wurden nach der Carbonatmethode dargestellt. Das gleiche gilt für die Herstellung von Mischkristallen aus $Ba_2B^{3+}_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ und $Ba_2Y_{2/3}\square_{1/3}WO_6$, obwohl auch die Nitratmehode schnell zum Erfolg führt.

2.2 Röntgenographische Ergebnisse

2.2.1 Cobaltpräparate

Das Hauptprodukt bei allen Versuchen zur Darstellung von $Ba_2Co_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ ist eine Perowskitphase, die sich kubisch indizieren läßt. Neben geringfügiger Verunreinigung durch Substanzen unbekannter Zusammensetzung ist $BaWO_4$ im Zähl-

rohrdiagramm nachweisbar. Die Bildung von Ba_3WO_6 und nachfolgende Mischkristallbildung mit der cobalthaltigen Perowskitphase ist nicht mit Sicherheit auszuschließen. Sie ist jedoch zumindest unwahrscheinlich, wie die folgenden Ergebnisse zeigen.

Die Auswertung einer Zählrohraufnahme ergibt eine Gitterkonstante von a= 8.10_5 Å für die Perowskitphase. (Ab dem 311-Reflex ist deutliche $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung zu erkennen). Genau der gleiche Wert wird aus einem Zählrohrdiagramm der Verbindung Ba_2CoWO_6 erhalten, die ohne Verunreinigungen darstellbar ist. Es kann davon ausgegangen werden, daß beim Versuch der Darstellung von $Ba_2Co_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ ebenfalls im wesentlichen Ba_2CoWO_6 entsteht, wobei dann $BaWO_4$ zusätzlich beobachtbar ist.

Die gefundene Zellkonstante steht in Einklang mit früheren Untersuchungsergebnissen von F. J. FRESIA, L. KATZ und R. WARD [11], die für Ba_2CoWO_6 die Gitterdimensionen zu a = 8.09_8 Å bestimmten. Eine sehr genaue Ermittlung der Zellabmessungen an Ba_2CoWO_6 von L. H. BRIXNER liefert einen Wert von a = 8.100_0 Å, der gut mit den anderen Daten übereinstimmt [12].

Bei Annahme einer vollständigen Reaktion des vorhandenen Co_2O_3 mit den anderen Komponenten zu Ba_2CoWO_6 und einer ebensolchen des verbleibenden W^{6+} mit vorhandenem Ba^{2+} zu $BaWO_4$ ist ein Rest an unumgesetztem Ba^{2+} vorhanden:

$$(1) \quad 2\,Ba^{2+} + \tfrac{2}{3}\,Co^{3+} + W^{6+} \xrightarrow{O_2} \tfrac{2}{3}\,Ba_2CoWO_6 + \tfrac{1}{3}\,BaWO_4 + \tfrac{1}{3}\,Ba^{2+}$$

(Inwieweit die angegebenen Reaktionen tatsächlich quantitativ verlaufen muß hier offenbleiben). Sicher ist, daß Ba^{2+} (Zunächst in Form von BaO) im Überschuß vorliegt. Für den Nachweis dieser zusätzlichen Menge an Ba^{2+} ist die Zählrohraufnahme nicht geeignet, da in ähnlichen Verbindungen über-

stöchiometrische Anteile an Erdalkalioxiden bis etwa 1o % nicht erfaßbar sind [15]. Der Überschuß an Ba^{2+} ist aber mit Hilfe der IR-Spektroskopie als Carbonat nachweisbar. Dazu genügt es, dem Ofen entnommene Präparate einige Zeit an der Luft liegen zu lassen. Das als BaO vorliegende Ba^{2+} reagiert dann unter anderem zu $BaCO_3$. Dieses ist im IR-Spektrum eindeutig an der Carbonatbande erkennbar.

Eine vollständige Indizierung von Ba_2CoWO_6 im Vergleich mit der kubisch indizierbaren Phase eines Produktes der Zusammensetzung $Ba_2Co_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ ist in Tabelle 1 angegeben. Für letzteres wurden die Reflexe der Verunreinigungen weggelassen.

2.2.2 Eisenpräparate

Beim Versuch der Darstellung von Verbindungen der Zusammensetzung $Ba_2Fe_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ entsteht als Hauptprodukt eine kubisch indizierbare Perowskitphase. Als Nebenprodukt tritt immer $BaWO_4$ auf. Darüber hinaus erscheinen im Zählrohrdiagramm sehr schwache zusätzliche Reflexe von Verunreinigungen unbekannter Stöchiometrie. Sehr gut kristallisiert und vergleichsweise wenig verunreinigt fallen Präparate an, die nach der Jodatmethode dargestellt wurden.

Die Auswertung der Zählrohraufnahme eines solchen, gut kristallisierten Präparates ergibt eine Gitterkonstante von $a = 8.15_3$ Å. Das gebildete Hauptprodukt zeigt keine Phasenbreite. Ansätze mit den unterschiedlichsten Gehalten an $BaWO_4$ und anderen Verunreinigungen weisen im Rahmen der Meßgenauigkeit die gleichen Gitterabmessungen für das Hauptprodukt auf. Auch die Zellparameter schlecht kristallisierter Präparate, (die keine $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung ab dem 22o-Reflex zeigen, wie bei der Darstellung nach der Jodatmethode), lassen sich mit $a = 8.15_5$ Å angeben.

Tabelle 1

Gegenüberstellung der Röntgeninterferenzen von Ba_2CoWO_6 (1) sowie der kubischen Perowskitphase in einem Präparat der Zusammensetzung $Ba_2Co_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ (2)
Zählrohraufnahme mit $Cu_K\alpha$-Strahlung
Kubisch: $a_{(1)} = a_{(2)} = 8.1o_5$ Å

Int.(1)	2ϑ(1)	$\sin^2\vartheta.1o^4$ gef.	$\sin^2\vartheta.1o^4$ ber.	h	k	l		Int.(2)	2ϑ(2)	$\sin^2\vartheta.1o^4$ gef.	$\sin^2\vartheta.1o^4$ ber.
s⁻	18.95	271	271	1	1	1	$\bar{\alpha}$	s⁻	18.95	271	271
st	31.21	724	724	2	2	o	$\bar{\alpha}$	st	31.21	724	724
s-ss	36.76	994	994	3	1	1	α_1	s-ss	36.73	993	994
	36.85	999	999				α_2		36.83	998	999
ss	38.45	1o84	1o84	2	2	2	α_1	s-ss	38.43	1o83	1o84
	38.56	1o9o	1o9o				α_2		38.55	1o9o	1o9o
s⁺	44.71	1447	1445	4	o	o	α_1	s	44.68	1445	1445
	44.82	1453	1453				α_2		44.8o	1452	1453
ss	48.95	1716	1716	3	3	1	α_1	s-ss	48.92	1714	1716
	49.o8	1726	1726				α_2		49.o8	1726	1726
m-s	55.47	2166	2168	4	2	2	α_1	m-s	55.49	2167	2168
	55.66	2179	218o				α_2		55.66	2179	218o
ss	59.21	2441	2439	5	1	1	α_1	s-ss	59.18	2438	2439
	59.36	2452	2453				α_2		59.34	245o	2453
s	65.o6	2892	289o	4	4	o	α_1	s	65.o5	2891	289o
	65.25	29o7	29o7				α_2		65.21	29o4	29o7
s-ss	68.43	3162	3161	5	3	1	α_1	s-ss	68.44	3163	3161
	68.64	3179	3179				α_2		68.65	318o	3179
s	73.9o	3613	3613	6	2	o	α_1	s⁻	73.88	3612	3613
	74.11	3631	3633				α_2		74.o8	3629	3633
s⁻	82.36	4335	4335	4	4	4	α_1	s⁻	82.35	4334	4335
	82.61	4357	4357				α_2		82.61	4357	4357
sss	85.49	46o7	46o6	5	5	1	α_1	sss	85.49	46o7	46o6
	85.71	4626	4629				α_2		85.74	4629	4629
s	9o.68	5o59	5o58	6	4	2	α_1	s	9o.68	5o59	5o58
	9o.92	5o8o	5o81				α_2		9o.88	5o77	5o81

Es kann ausgeschlossen werden, daß das Hauptprodukt beim Versuch der Darstellung von $Ba_2Fe_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ mit Ba_2FeWO_6 identisch ist. Dieses weist mit $a = 8.13_3$ Å eine über die Fehlergrenze hinausgehende differente Gitterkonstante [11] auf.

Es sollte auch ausgeschlossen werden können, daß das entstandene Hauptprodukt ein Mischkristall ist, der Anteile an Ba_3WO_6 enthält, da davon auszugehen ist, daß in Reaktionssystemen die unterschiedliche Mengen an $BaWO_4$ enthalten, (siehe oben), auch verschiedene Mengen an Ba_3WO_6 entstehen. Mischungen aus wechselnden Mengen der genannten Stoffe müßten dann zu abweichenden Zellparametern des gebildeten Hauptproduktes führen.

In Tabelle 2 ist eine vollständige Indizierung eines Präparates der Zusammensetzung $Ba_2Fe_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ unter Weglassung der Reflexe von $BaWO_4$ (mehrere eindeutig zuzuordnende) und dreier sehr schwacher nicht bekannter Fremdstoffreflexe angegeben.

2.2.3 Indium- und Scandiumpräparate

Ansätze der Zusammensetzung $Ba_2B^{3+}_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ mit $B^{3+} = In^{3+}$ und Sc^{3+} zeigen auf ihren Röntgenaufnahmen die Reflexe je einer schlecht kristallisierten Perowskitphase. Daneben ist $BaWO_4$ als Verunreinigung zu erkennen. Weitere nicht identifizierte Reaktionsprodukte weisen nur sehr schwache Interferenzen auf. Das Hauptprodukt, die kubisch indizierbare Perowskitphase zeigt breite Reflexe und es tritt weder für $B^{3+} = In^{3+}$ noch für Sc^{3+} jemals $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung auf.

Ein Einfluß der Präparationsbedingungen auf die Menge des gebildeten $BaWO_4$ ist nicht festzustellen. Auch kann der Gehalt des einmal vorhandenen $BaWO_4$ durch nachfolgende Variation der Reaktionsbedingungen nicht mehr wesentlich verändert werden.

Tabelle 2

Röntgeninterferenzen der kubischen Perowskitphase in einem Präparat der Stöchiometrie $Ba_2Fe_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ (Jodatmethode)
Zählrohraufnahme mit $Cu_K\alpha$-Strahlung
Kubisch: a = 8.15$_3$ Å

Int.	$2\vartheta_{gef.}$	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ gef.	ber.	h	k	l	
sss	18.81	267	267	1	1	1	$\bar{\alpha}$
sss	21.77	357	358	2	o	o	$\bar{\alpha}$
st	31.oo	714	714	2	2	o	$\bar{\alpha}$
s⁻	36.51	981	982	3	1	1	α_1
	36.6o	986	987				α_2
s-ss	38.21	1o71	1o71	2	2	2	α_1
	38.3o	1o76	1o77				α_2
s	44.41	1428	1428	4	o	o	α_1
	44.52	1435	1435				α_2
s	48.65	1697	1696	3	3	1	α_1
	48.76	17o4	17o4				α_2
ssss	5o.oo	1786	1785	4	2	o	α_1
	5o.12	1794	1794				α_2
s	55.16	2144	2142	4	2	2	α_1
	55.29	2152	2152				α_2
s-ss	58.8o	241o	241o	5	1	1	α_1
	58.96	2422	2422				α_2
s⁻	64.6o	2855	2854	4	4	o	α_1
	64.78	287o	287o				α_2
sss	67.99	3126	3124	5	3	1	α_1
	68.17	3141	314o				α_2
sss	73.4o	3572	357o	6	2	o	α_1
	73.6o	3588	3588				α_2
sss	76.59	384o	3838	5	3	3	α_1
	76.81	3859	3857				α_2
ssss	77.65	3931	3928	6	2	2	α_1
	77.87	3949	3947				α_2
sss	81.76	4283	4284	4	4	4	α_1
	81.99	43o3	43o6				α_2

Die Gitterkonstanten der entstandenen kubisch indizierbaren Phasen sind infolge des schlechten Kristallisationsgrades der Präparate nur wenig genau zu bestimmen. So beträgt $a = 8.3_1$ Å für das Hauptprodukt eines Darstellungsversuches mit der Zusammensetzung $Ba_2In_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ sowie $a = 8.2_1$ Å für dasjenige eines Reaktionsansatzes mit der Stöchiometrie $Ba_2Sc_{2/3}\square_{1/3}WO_6$.

Die zu Vergleichszwecken benötigten Verbindungen $Ba_3In_2WO_9$ und $Ba_3Sc_2WO_9$ sind ebenfalls schlecht kristallisiert und zeigen keine $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung. Die Zellkonstante für $Ba_3In_2WO_9$ beträgt $8.3o_7$ Å. Die analoge Scandiumverbindung ist geringfügig mit $BaWO_4$ verunreinigt. Die Zellabmessungen lauten $a = 8.19_8$ Å. In mäßig guter Übereinstimmung dazu findet F. S. GALASSO $a = 8.32_1$ Å für $Ba_3In_2WO_9$ sowie $a = 8.2_4$ Å für $Ba_3Sc_2WO_9$ [1) 13)].

Für $B^{3+} = In^{3+}$ lassen sich weitere ebenfalls kubisch indizierbare Phasen als Hauptprodukt aus Darstellungsversuchen zu den Stöchiometrien $Ba_2In\square_{1/6}W_{5/6}O_6$ und $Ba_{3/2}\square_{1/2}InWO_6$ erhalten. Diese Stöchiometrien wurden deshalb gewählt, weil nicht auszuschließen war, daß die im vorliegenden Abschnitt abgehandelten Verbindungen und kubischen Phasen nicht mit einer Fehlstellenverteilung wie in $Ba_2B^{3+}_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ kristallisieren. Der erstgenannte Reaktionsansatz enthält kein $BaWO_4$, jedoch andere nicht näher identifizierte Verunreinigungen, deren Reflexe nur sehr geringe Intensitäten im Zählrohrdiagramm besitzen. Gleichzeitig tritt deutliche $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung ab dem 422-Reflex auf. Die Phase mit dem geringsten Bariumgehalt zeigt wiederum keine $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung, aber merkwürdigerweise unverhältnismäßig hohe Anteile an $BaWO_4$. (der Gehalt an $BaWO_4$ ist nach grober Abschätzung der Reflexhöhen vergleichbar mit der Menge der entstandenen kubisch indizierbaren Perowskitphase).

In den Tabellen 3 und 4 ist eine Zusammenfassung der röntgenographischen Daten einiger Darstellungsversuche wiedergegeben.

Eine zusätzliche, hexagonal indizierbare Phase, die bei Darstellungstemperaturen unterhalb 1400 °C bei Ansätzen der Zusammensetzung $Ba_2B^{3+}_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ für $B^{3+} = In^{3+}$ und Sc^{3+} auftritt,

Tabelle 3

Gegenüberstellung der $\sin^2\vartheta$-Werte für die Verbindungen bzw. Produkte aus Darstellungsversuchen der Zusammensetzung $Ba_3In_2WO_9$ (1), $Ba_2In\square_{1/6}W_{5/6}O_6$ (2), $Ba_2In_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ (3) und $Ba_{3/2}\square_{1/2}InWO_6$ (4)
Alle kubisch: $a_{(1)} = 8.30_7$ Å, $a_{(2)} = 8.3_2$ Å
$a_{(3)} = 8.3_1$ Å, $a_{(4)} = 8.3_1$ Å

h k l		$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$							
		[1] gef.	ber.	[2] gef.	ber.	[3] gef.	ber.	[4] gef.	ber.
1 1 1	$\bar{\alpha}$	-	-	257	257	256	257	-	-
2 0 0	$\bar{\alpha}$	342	344	343	344	342	344	344	344
2 2 0	$\bar{\alpha}$	690	689	686	687	688	688	687	688
2 2 2	$\bar{\alpha}$	1037	1033	1028	1030	1031	1032	1032	1032
4 0 0	$\bar{\alpha}$	1380	1378	1373	1374	1376	1376	1375	1376
4 2 2	$\bar{\alpha}$	2069	2067			2064	2064	2063	2064
	α_1			2060	2057				
	α_2			2069	2067				
4 4 0	$\bar{\alpha}$	2753	2756			2753	2752	2752	2753
	α_1			2743	2743				
	α_2			2764	2757				
6 2 0	$\bar{\alpha}$	3439	3444			3440	3440	3438	3440
	α_1			3428	3429				
	α_2			3447	3446				
4 4 4	$\bar{\alpha}$	4129	4133			4127	4129	4125	4129
	α_1			4111	4114				
	α_2			4130	4135				
6 4 2	$\bar{\alpha}$	4812	4823			4818	4818	4816	4817
	α_1			4797	4800				
	α_2			4819	4824				

(1) Keine $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung, weiß, homogen,
(2) Deutliche Aufspaltung, enthält $BaWO_4$, dunkelgrau,
(3) Keine Aufspaltung, enthält viel $BaWO_4$, mittelgrau,
(4) Keine Aufspaltung, enthält sehr viel $BaWO_4$, gelb;
Polymorphie nur bei Ansätzen nach (3) beobachtbar.

Tabelle 4

Röntgeninterferenzen des Hauptproduktes aus einem Versuch zur Darstellung von $Ba_2Sc_{2/3}\square_{1/3}WO_6$
Zählrohraufnahme mit $Cu_K\alpha$-Strahlung
Kubisch: a = 8.2$_1$ Å

Intens.	$2\vartheta_{gef.}$	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ gef.	ber.	h	k	l	
s⁻	18.78	266	265	1	1	1	$\bar{\alpha}$
ss	21.72	355	353	2	o	o	$\bar{\alpha}$
st	3o.84	7o7	7o6	2	2	o	$\bar{\alpha}$
s-ss	36.32	971	971	3	1	1	$\bar{\alpha}$
s⁻	38.oo	1o6o	1o59	2	2	2	$\bar{\alpha}$
s⁺	44.17	1414	1412	4	o	o	$\bar{\alpha}$
m-s	54.77	2116	2118	4	2	2	$\bar{\alpha}$
ss	58.45	2384	2383	3	3	3	$\bar{\alpha}$
s	64.2o	2824	2824	4	4	o	$\bar{\alpha}$
s⁻	72.87	3527	353o	6	2	o	$\bar{\alpha}$
s-ss	81.17	4232	4236	4	4	4	$\bar{\alpha}$
s⁻	89.28	4937	4942	6	4	2	$\bar{\alpha}$

kompliziert die Verhältnisse zusätzlich. Eine grobe Bestimmung der Gitterdaten, (die hexagonale Form ist nur im Gemisch mit der kubischen Form darstellbar), ergibt für Darstellungsversuche der Stöchiometrie $Ba_2In_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ a_{hex} = 5.81 Å und c_{hex} = 11.86Å, sowie für die Zusammensetzung $Ba_2Sc_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ a_{hex} = 5.8o Å und c_{hex} = 11.72Å.

Welche Stapelfolge den hexagonal indizierbaren Reflexen zugrunde liegt, läßt sich bei der geringen Anzahl derselben nicht entscheiden. Der Versuch die beiden H-Formen (H steht für hexagonal) in Präparaten der Stöchiometrie $Ba_2B^{3+}_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ mit B = In^{3+} und Sc^{3+} sowie den Mischkristall der Zusammensetzung $Ba_2Y_{1/3}In_{1/3}\square_{1/3}WO_6$ analog einer 18L-Struktur zu indi-

zieren ist mißlungen. Daß der yttriumhaltige Mischkristall sich nicht entsprechend einer 18L-Folge indizieren läßt, spricht gegen das Auftreten einer solchen bei den zuletzt genannten Phasen. Er war ja dargestellt worden, mit Hilfe von $Ba_2Y_{2/3}\square_{1/3}WO_6$, das sich leicht in die 18L-Struktur umwandelt, eine solche zu erzwingen.

2.3 Diskussion

Die im Vergleich zu den Seltenerdionen SE^{3+} geringe Größe der Kationen B^{3+} = Co^{3+}, Fe^{3+}, In^{3+} und Sc^{3+} bildete einerseits den Anreiz zur Darstellung unbekannter Perowskitphasen mit diesen Elementen; Andererseits ist darin unter anderem die Ursache für die präparativen Schwierigkeiten und die Resultate der Präparationen zu sehen. Eine besondere Rolle kommt im Fall der Übergangsmetallkationen Co^{3+} und Fe^{3+} der Möglichkeit eines unter entsprechenden experimentellen Bedingungen leicht stattfindenden Wertigkeitswechsels zu.

2.3.1 $Ba_2Co_{2/3}WO_6$-Phasen

Eine Verbindung $Ba_2Co_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ ist mit Hilfe der hier angewendeten Reaktionsbedingungen nicht darstellbar. Nach den Untersuchungsergebnissen führen die Reaktionsansätze immer zu Ba_2CoWO_6, das infolge seiner abweichenden Zusammensetzung stets mit $BaWO_4$ und $BaCO_3$ verunreinigt ist. (Siehe dazu 2.2.1).

Zum Verständnis der experimentellen Ergebnisse sollen nur die im vorliegenden Fall wesentlichen Punkte erörtert werden. Die Existenz der angestrebten Perowskitphase ist vor allem von der Größe des B^{3+}-Kations und von dessen rela-

tiver Stabilität abhängig.

Zur Betrachtung von Phänomenen, die von Ionenradien beeinflußt werden, finden hier und im folgenden die Radien Verwendung, die von R. D. SHANNON [16] mitgeteilt wurden. Nur für Ba^{2+} in der Koordinationszahl 12 (r = 1.61 Å [16]) wird ein abweichender Radius nach (2) berechnet:

$$(2) \qquad r_{Ba^{2+}(12)} = r_{Ba^{2+}(6)} \cdot 1.06 = 1.43 \text{ Å}$$

Der um 6% vergrößerte Radius $r_{Ba^{2+}}$ in der Koordinationszahl 6 erlaubt einen Vergleich berechneter Toleranzfaktoren mit solchen aus der älteren Literatur [17].

Das Co^{3+} ist mit einem Ionenradius von 0.61 Å (High spin, Koordinationszahl 6) beträchtlich kleiner als Co^{2+} mit 0.745 Å. Aus Berechnungen des Toleranzfaktors nach GOLDSCHMIDT [18] sollte eine Perowskitphase der Zusammensetzung $Ba_2Co_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ mit t = 1.00 stabil sein, und ein kubisches Gitter bilden. Ursprünglich wurde der Toleranzfaktor für ternäre Oxide abgeleitet. Es ist aber möglich, den Anwendungsbereich zu erweitern, wie auch von H. J. ROTHER gezeigt wurde [19]. Im vorliegenden Fall ist r_B das arithmetische Mittel aus den Radien von Co^{3+} und W^{6+} ohne Gewichtung der unterschiedlichen Stöchiometriekoeffizienten.

Die relative thermische Instabilität des Co^{3+}-Kations zeigt sich bei den Oxiden des Cobalts. Sowohl Co_2O_3 als auch Co_3O_4 sind unterhalb 1000 °C bereits instabil in Bezug auf den Zerfall in CoO [20]. Trotz großer Ligandenfeldstabilisierungsenergie einer low spin $3d^6$-Konfiguration scheinen bei hohen Temperaturen die Einflüsse des Sauerstoffpartialdruckes über der gebildeten Verbindung und die Gitterenergie derselben den Ausschlag für die Bildung der 2wertigen Stufe zu geben. (Das gilt hier für die höherwertigen Oxide und im Prinzip natürlich auch für die zu diskutierende Perowskitphase).

Beobachtungen ähnlicher Art lassen sich bei Perowskitsystemen machen, die Re anstelle von W enthalten. So ist sowohl das von J. M. LONGO und R. WARD dargestellte Ba_2CoReO_6 [21], als auch das von J. M. LONGO, L. KATZ und R. WARD erstmals erwähnte $Ba_2Co_{1/2}\square_{1/2}ReO_6$ [22] mit Co^{2+} stabil. Die letztere Verbindung ist an der Luft darstellbar. Hingegen schlug der Versuch fehl, in von S. KEMMLER-SACK und I. JOOSS dargestellten Verbindungen des Typs $Ba_2B^{3+}_{1/3}\square_{2/3}Re^{7+}O_6$ [23] Co^{3+} einzubauen [14].

Aus Gründen der relativen Instabilität des Co^{3+}-Kations, seiner Größe und der geringen Stabilität der Perowskitphase $Ba_2Co_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ in Bezug auf die gleichzeitige Bildung von $BaWO_4$ ist demzufolge durchaus einzusehen, daß vorgenannte Reaktionssysteme immer ausweichen unter Bildung von Ba_2CoWO_6.

Abschließend muß noch angemerkt werden, daß die tatsächliche Ladungsverteilung in Ba_2CoWO_6 bislang offenbar nicht bekannt ist. Es besteht die Möglichkeit, daß zumindest ein Teil des Cobalts 3wertig vorliegt, obwohl sich aus den reflexionsspektroskopischen Untersuchungen an eigenen Präparaten keine deutlichen Hinweise darauf ergeben. Wahrscheinlich ist der Anteil an Co^{3+} so gering, daß ihn die diffusen Reflexionsspektren nicht zeigen.

2.3.2 $Ba_2Fe_{2/3}WO_6$-Phasen

Daß Fe^{3+} in der genannten Phase und in anderen, ähnlichen Festkörpern stabil ist, steht außer Frage. Die Schwierigkeiten bei der Reindarstellung der Verbindung $Ba_2Fe_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ liegen wie bei der analogen Cobaltverbindung vermutlich an der geringen Größe des Fe^{3+}-Kations mit o.645 Å und der Instabilität der Perowskitphase in Konkurrenz zur Bildung von $BaWO_4$. (Kinetische Effekte auf die Reaktionsprodukte werden im Rahmen dieser Arbeit nicht diskutiert. Zwar sind dieselben sicherlich nicht zu vernachlässigen, aber es gibt derzeit keine einfache Möglichkeit, sie in Abhängigkeit von den ex-

perimentellen Bedingungen erkennbar zu machen. Deshalb erscheint es zur Darstellung eines bestimmten Produktes nicht zweckmäßig, sich mit ihnen zu befassen).

Ein Ausweichen des Reaktionsansatzes in Richtung auf die Zusammensetzung Ba_2FeWO_6 ist im Gegensatz zur Cobaltverbindung nicht zu erwarten. Die Stabilitätsverhältnisse bezüglich Fe^{2+} und Fe^{3+} sind meist denen entgegengesetzt, wie sie bei Co^{2+} und Co^{3+} vorgefunden werden.

Die Gitterkonstante für Ba_2FeWO_6 liegt mit a = 8.13_3 Å [11] tiefer als die an der kubischen Phase aus einem Präparat der Stöchiometrie $Ba_2Fe_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ bestimmten, (a = 8.15_3 Å). Ob in Ba_2FeWO_6 das Eisen quantitativ 2wertig vorliegt ist ungeklärt. E. J. FRESIA, L. KATZ und R. WARD [11] führten die Reaktion mit Fe_2O_3 und elementarem Eisen im offenen System durch. Auch liegt keine magnetische Messung vor. Damit gibt es zu wenig verläßliche Vergleichsdaten.

Nach den gemachten Ausführungen ist es durchaus möglich, daß eine Phase der Zusammensetzung $Ba_2Fe_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ existiert, (siehe auch 2.2.2). Dies umso mehr, als die in 2.3.3 zu diskutierenden komplexen Zusammenhänge hier nicht auftreten; (Gleiche oder ähnliche Reflexlagen und Intensitäten im Zählrohrdiagramm für die Stöchiometrien $Ba_2B^{3+}_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ und $Ba_3B^{3+}_2WO_9$). Die Verbindung $Ba_3Fe_2WO_9$ weist nach den Untersuchungen von G. BLASSE [4] eine hexagonale Zelle mit den Konstanten a_{hex} = 5.7_4 Å und c_{hex} = 14.0_8 Å auf. Diese Daten werden bestätigt von F. SEVEQUE, P. DELAMOYE, P. POIX und A. MICHEL [24], die a_{hex} = 5.77_0 Å und c_{hex} = 14.14_0 Å als Gitterparameter bestimmten. Dieses $Ba_3Fe_2WO_9$ weist gegenüber der genannten Phase der Zusammensetzung $Ba_2Fe_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ zusätzliche Reflexe und abweichende Reflexintensitäten auf der Zählrohraufnahme auf und ist demzufolge nicht mit ihr identisch.

Andererseits zeigen erst kürzlich publizierte Arbeiten von G. MATZEN und P. POIX [25], daß die Verhältnisse im System Ba-Fe-W-O komplizierter sind als bisher angenommen wurde.

Nach den mitgeteilten Untersuchungen soll eine Phase der allgemeinen Zusammensetzung $Ba_3Fe_2WO_{9-x}$ im Bereich $o.5 < x < o.8$ stabil sein. Die Phase ist kubisch indizierbar und weist zum Beispiel für $x = o.58$ eine Gitterkonstante von $a = 8.1o_5$ Å auf. Ob die genannte Phase etwas mit der zu diskutierenden Perowskitphase gemein hat kann beim derzeitigen Stand der Kenntnisse nicht entschieden werden. Es ist aber - auch unter präparativen Gesichtspunkten - nicht sehr wahrscheinlich.

Vom Verhältnis Gitterkonstante a zum Ionenradius r_B^{3+} ist die kubische Phase aus dem Ansatz $Ba_2B^{3+}_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ mit $B^{3+} = Fe^{3+}$ in die Reihe analoger Verbindungen einzupassen, wie Bild 2 zeigt.

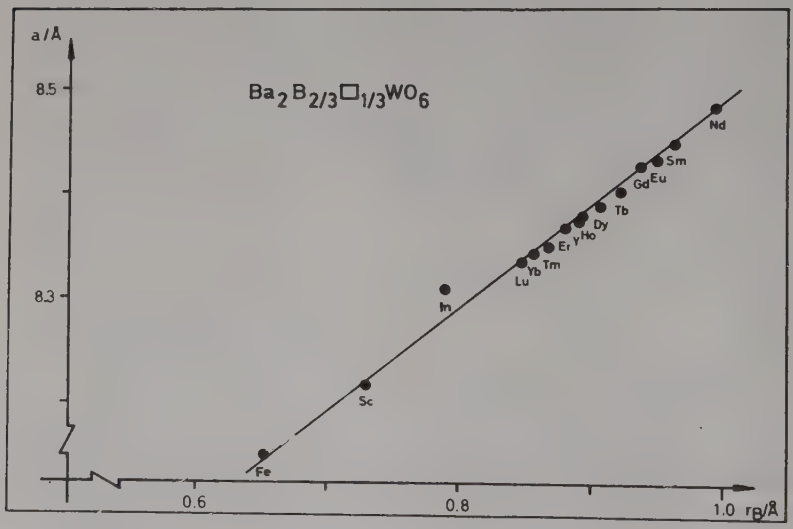


Bild 2

Gitterkonstanten kubischer Verbindungen $Ba_2B^{3+}_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ in Abhängigkeit vom Ionenradius r_B^{3+} des B-Kations

Es bleibt zur Frage der Existenz von $Ba_2Fe_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ die Stabilität des Fe^{3+} zu diskutieren. Obwohl in der Literatur dazu sich widersprechende Angaben [20) 26)] vorzufinden sind, kann festgestellt werden, daß die Fe^{3+} enthaltenden Eisenoxide bis zu sehr hohen Temperaturen stabil sind. So liegt die Zersetzungstemperatur von Fe_2O_3 (welches sich in Fe_3O_4 umwandelt) oberhalb 1200 °C (oder noch höher). Fe_3O_4 zeigt selbst beim Schmelzpunkt von 1594 °C noch keine Zersetzung. Von der thermischen Stabilität her ist die zu diskutierende Phase also denkbar.

2.3.3 Phasen mit In und Sc

In diesen System sind die experimentellen Ergebnisse besonders kompliziert. Bei der Darstellung verschieden stöchiometrisch zusammengesetzter Verbindungen (siehe Tabelle 5) mit $B^{3+} = In^{3+}$, Sc^{3+} und einigen anderen Kationen ergeben sich für die vorgenannten und zum Beispiel $B^{3+} = Y^{3+}$ im Rahmen der Fehlergrenze analoge Phasen. Bei den schlecht kristallisierten Präparaten ohne $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung dürfen keine zu großen Erwartungen an die Genauigkeit der Gitterkonstanten geknüpft werden. Offensichtlich entsteht jeweils nur ein bestimmtes Produkt, dessen Stöchiometrie noch unbekannt ist.

Völlig analoge Ergebnisse erhielt C. SCHOLZ in einer sehr ausgedehnten Untersuchung [27)] über den gesamten Komplex der Verbindungsklasse $Ba_3SE_2WO_9$ im Vergleich zu $Ba_2SE_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ und einer Reihe von anderen möglichen Stöchiometrien mit wechselnder Zahl der Kationenfehlstellen. Die Auflistung eines Teils der bislang bekannten Ergebnisse ist in Tabelle 5 wiedergegeben.

Die Gitterkonstanten für $Ba_3Eu_2WO_9$ und $Ba_3Er_2WO_9$ liegen auffällig hoch; (Die B^{3+}-Kationen sind in der Tabelle nach fallendem Ionenradius geordnet). Die Übereinstimmung der Werte der

Tabelle 5

Vergleichende Zusammenstellung der Gitterkonstanten von $Ba_3B_2^{3+}WO_9$ und $Ba_2B_{2/3}^{3+}\square_{1/3}WO_6$, Werte in Å, alle kubisch

$Ba_3B_2^{3+}WO_9$ [13]	eigene Werte		$Ba_2B_{2/3}^{3+}\square_{1/3}WO_6$ [10]	B^{3+}
$a = 8.51_3$			$a = 8.48_5$	Nd^{3+}
8.60_5			8.43_3	Eu^{3+}
8.4_1			8.42_8	Gd^{3+}
8.38_6			8.38_9	Dy^{3+}
8.38_6			8.36_9	Er^{3+}
8.37_4			8.37_5	Y^{3+}
8.32_1	$a = 8.30_7$	$a = 8.3_1$		In^{3+}
8.2_4	8.19_8	8.2_1		Sc^{3+}

beiden Reihen für Dy^{3+} und Y^{3+} ist bemerkenswert. Hier ist F. S. GALASSO, W. DARBY und J. PYLE [13] offensichtlich die Darstellung von Verbindungen mit Kationenlücken geglückt. Daß der Datensatz bezüglich $Ba_3SE_2WO_9$ nicht verläßlich ist, geht zum einen aus der Tatsache hervor, daß nie eine Veröffentlichung in einer einschlägigen Zeitschrift erfolgte. Zum andern bezweifeln auch E. J. FRESIA, L. KATZ und R. WARD [11] die Richtigkeit der Stöchiometrie $Ba_3SE_2WO_9$. Das läßt sich aus einer Anmerkung in der Publikation entnehmen, in der sie über Versuche zur Darstellung von $Ba_3In_2WO_9$ und $Ba_3Sc_2WO_9$ berichten, beide als mit $BaWO_4$ verunreinigt beschreiben, (wobei erstere Substanz sehr stark verunreinigt ist), und demzufolge mitteilen, daß sie weitere Versuche mit der Stöchiometrie $Ba_{3/2}\square_{1/2}ScWO_9$ unternommen hätten. Diese Untersuchungen führen zu dem gleichen Resultat, das hier bereits mitgeteilt wurde: Die Menge der Perowskitphase (grob geschätzt aus der Höhe des 22o-Reflexes) nimmt im Vergleich zu $BaWO_4$ ab. Die Präparate sind stärker verunreinigt.

Wenn nun an dieser Stelle nicht mit Sicherheit davon ausgegangen werden kann, daß $Ba_2In_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ und $Ba_2Sc_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ existent sind, (obwohl das Verhältnis a : r_B für $B^{3+} = Sc^{3+}$ zumindest also für letztere Verbindung dem der in Bild 2 dargestellten Reihe nahekommt - siehe dort), so kann zumindest ein weiteres Mal die Existenz aller Verbindungen $Ba_3SE_2WO_9$ auch mit In^{3+} und Sc^{3+} anstelle von SE^{3+} mit der gleichen Berechtigung in Frage gestellt werden. Die Tatsache, daß nie $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung beobachtet wird, und daß die Ordnungsreflexe teilweise oder völlig fehlen spricht für sich. (In diesem Fall kann die Indizierung nämlich mit der halbierten Gitterkonstanten erfolgen).

3 $Ba_3PrTa_3\square O_{12}$

Bei der Darstellung von Verbindungen der Zusammensetzung $Ba_3LaM_3^{5+}\square O_{12}$ mit $M^{5+} = Nb^{5+}$ und Ta^{5+} erhielt S. KEMMLER-SACK bereits Hinweise auf die Existenz analoger Verbindungen mit Pr^{3+} und Nd^{3+} anstelle von La^{3+} [28]. In Fortsetzung dieser Arbeiten konnte $Ba_3PrTa_3\square O_{12}$ dargestellt werden.

3.1 Darstellung

Die Ausgangskomponenten $BaCO_3$, Pr_2O_3 und Ta_2O_5 wurden in einer Achatreibschale homogenisiert und anschließend insgesamt etwa 1000 Stunden bei 1200 °C bis 1300 °C geglüht. Nach Glühintervallen von jeweils 70 bis 100 Stunden erfolgte eine Entnahme aus dem Ofen und erneute Homogenisierung in der Achatreibschale. Nach den ersten zwei Glühintervallen trat ein Farbwechsel von hellbraun nach hellgrün ein.

3.2 Röntgenographische Eigenschaften

Abgesehen von vier gerade noch erkennbaren Reflexen von Verunreinigungen (durch Pr_2O_3 und andere nicht identifizierte Substanzen) lassen sich alle Interferenzen des Pulverdiagramms hexagonal indizieren. Die Gitterkonstanten betragen $a_{hex} = 5.73_8$ Å und $c_{hex} = 28.1_8$ Å. Die Rhomboederbedingung $-h + k + l = 3n$ ist für alle Reflexe erfüllt. Somit liegt eine 12L-Struktur mit Kationenfehlstellen vor wie bei den oben angeführten Verbindungen mit 3wertigem Lanthan.

Diese kristallisieren in einer rhomboedrischen 12L-Struktur der Sequenz $(hhcc)_3$ in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ [28]. (Siehe dazu auch Bild 1). Für Intensitätsberechnungen an $Ba_3PrTa_3\square O_{12}$

wurde ein Strukturmodell verwendet, das die genannte Sequenz und Raumgruppe beinhaltet. Dazu war es erforderlich, Barium und Praseodym in 6zähliger Lage statistisch zu verteilen. (Andernfalls wäre durch Verlust eines Symmetrieelementes die Raumgruppe geändert worden). Die Besetzung der Lagen, sowie die idealen und verfeinerten Lageparameter der Atome sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

Tabelle 6

Atomlagen, ideale und verfeinerte Parameter von $Ba_3PrTa_3\square O_{12}$, Raumgruppe $R\bar{3}m$, hexagonale Achsen
3 Formeleinheiten pro Elementarzelle

		x	z ideal	verfeinert
3 Ta in	3a	o.o	o.o	
6 Ta in	6c	o.o	5/12 = o.417	o.423
3/2 Pr + 9/2 Ba in	6c	o.o	3/24 = o.125	o.14o
3/2 Pr + 9/2 Ba in	6c	o.o	7/24 = o.292	o.283
18 O in	18h	1/6	11/24	
18 O in	18h	1/6	15/24	

Berechnungen der theoretischen Reflexintensitäten für die idealen Parameter (zum Rechenprogramm siehe experimenteller Teil unter 7.8) ergaben einen Zuverlässigkeitsfaktor von R' = o.3o. Der Zuverlässigkeitsfaktor wurde berechnet nach:

$$(3) \qquad R' = \frac{\Sigma|I_c - I_o|}{\Sigma|I_c|}$$

mit I_c als berechneter, I_o als beobachteter Reflexintensität. (Zur Sammlung der experimentellen Intensitäten aus Pulverdaten siehe 7.4.1).

Die beobachteten Reflexe wurden alle, die berechneten nur mit $I_c > 1o$ zur R'-Wertbildung herangezogen. Dabei betrug der Temperaturfaktor B = o für alle Atome, der größte Reflexwinkel $2\vartheta_{max} < 9o$ [°].

Tabelle 7

Röntgeninterferenzen von $Ba_3PrTa_3\square O_{12}$, Zählrohraufnahme mit $Cu_K\alpha$-Strahlung, trigonal aufgestellte Zelle mit $a = 5.73_8$ Å und $c = 28.1_8$ Å, berechnete und beobachtete Intensitäten I_c und I_o, $\sin^2\vartheta$-Werte mit $1o^4$ multipliziert

h	k	l		$\sin^2\vartheta_{gef.}$	$\sin^2\vartheta_{ber.}$	I_o	I_c
o	o	3				o.o	9.8
1	o	1				o.o	3.2
o	o	6				o.o	9.6
o	1	2	$\bar{\alpha}$	269	269	46.o	27.1
o	1	5	$\bar{\alpha}$	427	427	5o.2	47.9
1	o	7	$\bar{\alpha}$	6o7	6o7	955.1	1ooo.o
o	1	8				o.o	4.8
1	1	o	α_1	721	721	87o.3	8o2.7
			α_2	723	724		
1	1	3				o.o	3.8
1	o	1o	α_1	989	987	34.7	16.o
			α_2	994	993		
1	1	6					
o	2	4	α_1	1o81	1o81	11.9	2.4
			α_2	1o85	1o85		
o	1	11	α_1	1144	1144	11.9	2.o
			α_2	115o	115o		
o	2	7	α_1	1328	1327	485.3	5o6.7
			α_2	1335	1334		
2	o	8				o.o	5.9
1	o	13				o.o	7.3
o	o	15				o.o	3.5

Fortsetzung Tabelle 7

h	k	l		$\sin^2\vartheta_{gef.}$	$\sin^2\vartheta_{ber.}$	I_o	I_c
o	1	14	α_1	17o6	17o5	251.6	24o.2
			α_2	1713	1713		
o	2	1o					
1	2	2					
1	1	12	α_1	1795	1796	14.3	19.8
			α_2	18o4	18o5		
2	o	11				2o.3	14.9
1	2	5	α_1	1869	1869		
			α_2	1878	1879		
2	1	7	α_1	2o48	2o48	356.8	349.o
			α_2	2o58	2o58		
3	o	o	α_1	2162	2162	186.5	161.4
			α_2	2173	2173		
o	2	13				167.4	175.2
o	1	17					
1	1	15	α_1	24o1	24o2		
2	o	14	α_1	2427	2425		
			α_2	2437	2437		
2	2	o	α_1	2885	2883	137.5	152.4
			α_2	2898	2898		
2	1	13					
2	o	17	α_1	3117	312o	182.9	174.6
1	2	14	α_1	3145	3146		
			α_2	3162	3162		
o	1	2o				o.o	3.6
3	o	12				o.o	7.o
o	o	21	α_1	3294	3294	2o.3	23.1
			α_2	331o	331o		
1	3	7	α_1	3488	3489	153.6	145.6
			α_2	35o7	35o7		

Fortsetzung Tabelle 7

h	k	l		$\sin^2\vartheta_{gef.}$	$\sin^2\vartheta_{ber.}$	I_o	I_c
1	2	17	α_1	3841	3841	32.9	16.4
			α_2	3858	3859		
o	3	15					
1	o	22					
2	o	2o				o.o	4.o
1	1	21	α_1	4o15	4o15	81.3	1o1.2
			α_2	4o34	4o35		
4	o	7	α_1	42o8	421o	62.2	73.1
			α_2	4231	4231		
2	1	19				o.o	4.6
2	2	15				o.o	4.2
o	2	22				o.o	3.7
3	1	14	α_1	4587	4588	92.6	92.8
			α_2	46o8	461o		
1	2	2o				o.o	4.2
3	2	7	α_1	4931	4931	9o.2	89.4
			α_2	4954	4956		
1	1	24				o.o	4.2
1	4	o	α_1	5o46	5o46	89.7	88,4
			α_2	5o71	5o71		

Die Verfeinerung der Parameter (siehe Tabelle 6) führte zu einem Gütefaktor R' = o.o96. Die vollständige Indizierung sowie die beobachteten und berechneten Reflexintensitäten sind in Tabelle 7 angegeben. Hierbei wurden alle beobachteten Interferenzen, die berechneten nur mit $I_c > 3$ zur Bildung des R'-Wertes herangezogen. Der Temperaturfaktor betrug für alle Atome B = o. Der größte Reflexwinkel lag bei 2ϑ = 9o.8 [°].

3.3 Spektroskopische Eigenschaften

3.3.1 Diffuse Reflexionsspektren

Die Verbindung mit der Zusammensetzung $Ba_3PrTa_3\square O_{12}$ ist von zartgrüner Farbe. Deshalb sind im Reflexionsspektrum auch im sichtbaren Bereich Übergänge zu beobachten. Die Bandenlagen für den Bereich von 2500 nm bis 325 nm sind in der Tabelle 8 aufgelistet. Vergleichend sind die berechneten Energiewerte T für Pr^{3+} (etwa 5 Mol-%) in einkristallinem LaF_3, die von H. H. CASPERS, H. E. RAST und R. A. BUCHANAN (ohne Berücksichtigung der Konfigurationswechselwirkung) bestimmt wurden [29] nebst deren Zuordnung im Termschema für $4f^2$-Konfiguration angegeben. Die auftretenden Differenzen können auf die Unterschiede zwischen der oxidischen bzw. fluoridischen Umgebung zurückgeführt werden.

Tabelle 8

Bandenlagen λ (in nm), ν (in cm^{-1}) und relative Intensitäten (Bezug: 7. Bande) des diffusen Reflexionsspektrums von $Ba_3PrTa_3\square O_{12}$, berechnete Termenergiewerte für Pr^{3+} (5 Mol-%) in einkristallinem LaF_3 [29] T (in cm^{-1}), Termzuordnung ($4f^2$)

λ	ν	Intensität	T	Termsymbol
442	22624	58.8	22609	$^3P_2$
468	21367	45.2	21430	$^3P_1$
483	20710	45.5	20832	$^3P_0$
590	16949	32.2	16904	$^1D_2$
1007	9930	15.9	9984	$^1G_4$
1450	6900	81.7	6859	$^3F_4$
1545	6470	100.0	6227	$^3F_3$
1955	5115	70.7	4863	$^3F_2$
2300b	4347	36.6	4225	$^3H_6$

Die Werte in Tabelle 8 (1. Spalte) sind auf bestenfalls ± 1 nm genau. Das entspricht einer Toleranz von ± 5o cm^{-1} beim kurzwelligsten Wert.

3.3.2 IR- und FIR-Spektren, Ramanmessungen

Die schwingungsspektroskopischen Eigenschaften der Verbindung $Ba_3PrTa_3\square O_{12}$ sind in Tabelle 9 vergleichend und einander ergänzend zusammengestellt.

Tabelle 9

Schwingungsfrequenzen von $Ba_3PrTa_3\square O_{12}$ (in cm^{-1}) und Intensitäten

IR	Raman	FIR
86o m	863 m	
	799 vs	
71o s		
66o m, sh	685 w, sh	
57o s	567 w, b	555 w
	517 w, b	
47o w	472 m. sh	482 m
42o w, sh	428 m, sh	425 w
39o w	392 m, sh	
36o w, sh		
295 w, b		3oo m, b
		175 w, sh
		125 m
		9o w

vs sehr stark, s stark, m mittelstark, w schwach, sh = Schulter, b = breite Bande

Im Bereich von 2oo cm^{-1} bis 4oo cm^{-1} ist das FIR-Spektrum nur sehr wenig aufgelöst und deshalb nicht genau auszuwerten. Aus diesem Grund ist die Korrelation zwischen IR- und FIR-Spektrum im Bereich von 25o cm^{-1} bis 4oo cm^{-1} vergleichsweise schlecht.

3.3.3 Photolumineszenz von $Ba_3PrTa_3\square O_{12}$ und $Ba_3La_{0.9}Pr_{0.1}Ta_3\square O_{12}$

Die lumineszenzspektroskopischen Eigenschaften der Verbindung $Ba_3PrTa_3\square O_{12}$ wurden untersucht. Da hierbei vorweg zu erwarten war, (was sich dann auch experimentell bestätigte), daß Pr^{3+} in hoher Konzentration eingesetzt zu Lumineszenzlöschung führt, wurden Substitutionsmischkristalle der Zusammensetzung $Ba_3La_{0.9}Pr_{0.1}Ta_3\square O_{12}$ hergestellt. (Der dargestellte Mischkristall bildet ebenfalls eine rhomboedrische 12L-Struktur mit der Sequenz $(hhcc)_3$ in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ aus [28]. Er weist die gleichen Gitterkonstanten wie $Ba_3PrTa_3\square O_{12}$ auf, ist jedoch etwas stärker verunreinigt.

Für beide Verbindungen kann bei Anregung mit Licht von 373oo cm^{-1} bis 385oo cm^{-1} sowohl bei Raumtemperatur, als auch bei 77 K grünlich-weiße Lumineszenz beobachtet werden. Die andeutungsweise vorhandene Struktur des bei tiefen Temperaturen gemessenen (77 K) Emissionsspektrums von $Ba_3PrTa_3\square O_{12}$ ist für $Ba_3La_{0.9}Pr_{0.1}Ta_3\square O_{12}$ aufgelöst. Die Raumtemperaturspektren zeigen lediglich breite Banden. (Siehe dazu Bild 3).

In Tabelle 1o ist das Emissionsspektrum des Mischkristalls bei 77 K angegeben. Die Zuordnung der Terme und die Berechnung der Energiedifferenzen erfolgt in Anlehnung an die Arbeiten von H. H. CASPERS, H. E. RAST und R. A. BUCHANAN [29]. (Siehe auch 3.3.1).

Tabelle 1o

Emissionsspektrum von $Ba_3La_{0.9}Pr_{0.1}Ta_3\square O_{12}$ bei 77 K, ν_E in cm^{-1}, relative Intensitäten (Bezug: 1. Bande), S_{norm} = 0.04, Anregungsenergie ν_A = 38150 cm^{-1}, Termsymbole und theoretische Energiedifferenzen E (in cm^{-1}) für Pr^{3+} in fluoridischer Umgebung [29]

ν_E	I_{rel}	Übergang	E
20497	100.0	$^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$	20832
20367	92.0		20695
20111	42.0		20494
19858 sh	26.0		20324
18239 b	3.6	$^3P_0 \rightarrow {}^3H_5$	18762
16164 b	4.1	$^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$	16607
15223 b	1.7	$^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$	15969

sh = Schulter, b = breite Bande

Die Abweichungen zwischen den experimentell für $Ba_3La_{0.9}Pr_{0.1}Ta_3\square O_{12}$ ermittelten Emissionsbanden und den theoretischen Werten für Pr^{3+} (etwa 5 Mol-%) in einkristallinem LaF_3 [29] sind größer als bei den Reflexionsspektren. Die beobachteten Abweichungen sind aber hinsichtlich Größenordnung und Richtung denen analog, die auch von H. H. CASPERS et al. beim Vergleich der theoretischen mit den experimentellen Werten für Pr^{3+} in fluoridischer Umgebung erhalten wurden [29].

Die Kontrollmessung der undotierten Verbindung $Ba_3LaTa_3\square O_{12}$ bei 77 K und einer Anregungsenergie von 38150 cm^{-1} liefert kein Bild 3 analoges Spektrum und damit den Nachweis, daß bei den oben angegebenen Messungen tatsächlich das Elektronenspektrum des Pr^{3+} in Emission erfaßt wird.

In Bild 3 sind die Emissionsspektren von $Ba_3La_{0.9}Pr_{0.1}Ta_3\square O_{12}$ bei Raumtemperatur und bei 77 K dargestellt. Im Bereich von 14500 cm^{-1} bis 19500 cm^{-1} ist das Tieftemperaturspektrum überhöht gezeichnet, um die vorhandenen Banden deutlicher hervortreten zu lassen.

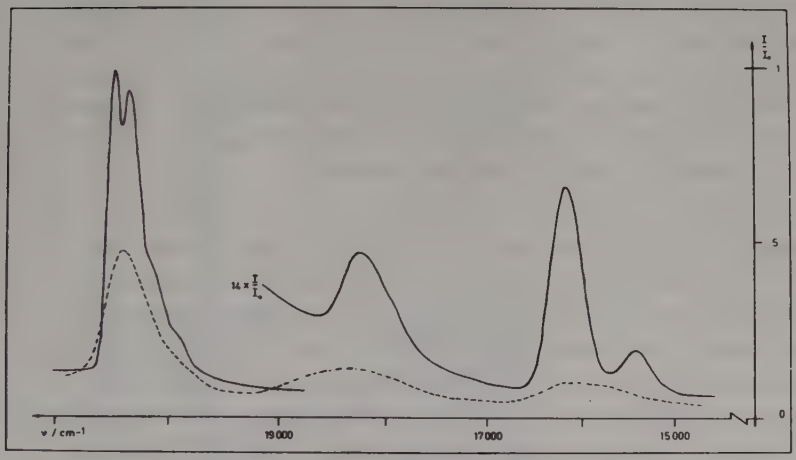


Bild 3

Photolumineszenzspektren von $Ba_3La_{0.9}Pr_{0.1}Ta_3\square O_{12}$ bei Raumtemperatur (- -) und bei 77 K (——),
Anregungsenergie ν_A = 38 150 cm^{-1}, S_{norm} = 0.04

3.4 Diskussion

Die röntgenographischen Daten in Zusammenhang mit Intensitätsrechnungen zeigen, daß $Ba_3PrTa_3\square O_{12}$ in einer rhomboedrischen 12L-Struktur kristallisiert, die die Sequenz $(hhcc)_3$ der Schichten aufweist und der Raumgruppe $R\bar{3}m$ zuzurechnen ist.

Die mittlere Schichtdicke der AO_3-Schichten liegt bei 2.34_9 Å und ist damit praktisch identisch mit der, die von S. KEMMLER-SACK bei den ersten Vertretern des Typs $Ba_3A^{3+}M_3^{5+}\square O_{12}$ aufgefunden wurde. (Für $Ba_3LaM_3^{5+}\square O_{12}$ mit M^{5+} = Nb^{5+} und Ta^{5+} ergaben sich 2.34_5 Å für die Schichtdicke [28]).

Die beiden Tantalatome (z = 1o/24) in den beiden äußeren Oktaedern eines flächenverküpften Dreierblockes sind in Richtung auf das unbesetzte, zentrale Oktaeder verschoben. Gegenüber den idealen Lageparametern ergibt sich eine Verringerung des Ta-Ta-Abstandes von 4.68 Å auf 4.33 Å. (Siehe dazu Bild 1). Die den beiden äußeren Oktaedern des Dreierblockes benachbarten Barium- (Praseodym-)Atome (z = 3/24 und z = 7/24) folgen der Auslenkung der Tantalatome und sind demzufolge ebenfalls aufeinander zu gerückt.

Hinsichtlich der diffusen Reflexionsspektren entsprechen die Ergebnisse völlig den Erwartungen. $Ba_3PrTa_3\square O_{12}$ zeigt das für Pr^{3+} charakteristische Elektronenspektrum in oxidischen Festkörpern, dessen Prototyp im Pr_2O_3 vorliegt, und das in etwas geänderter Form zum Beispiel auch an $Sr_2Pr_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ meßbar ist [3o]. (Die Bandenlagen in den Verbindungen sind dieselben wie im Oxid. Es treten lediglich Intensitätsunterschiede auf. Zusätzliche 4f-4f-Übergänge werden nicht beobachtet).

Die Zuordnung der im Reflexionsspektrum experimentell bestimmten Elektronenanregungsenergien zu Termenergiewerten im $4f^2$-System des Pr^{3+}, wie sie von H. H. CASPERS, H. E. RAST und R. E. BUCHANAN [29] in guter Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell an Pr^{3+} in fluoridischer Umgebung ermittelten Werten mitgeteilt werden, ist möglich. Dies kann sowohl Tabelle lo als auch der linken Darstellung in Bild 4 entnommen werden. Die beim Vergleich von ν_E und E (in Tabelle lo) erkennbaren Differenzen sind auf die Unterschiede zwischen oxidischer und fluoridischer Umgebung zurückzuführen.

Zur Interpretation der Schwingungsspektren läßt sich zum Vergleich $Ba_3LaNb_3\square O_{12}$ heranziehen, das einer ausführlichen Analyse seiner schwingungsspektroskopischen Eigenschaften unter-

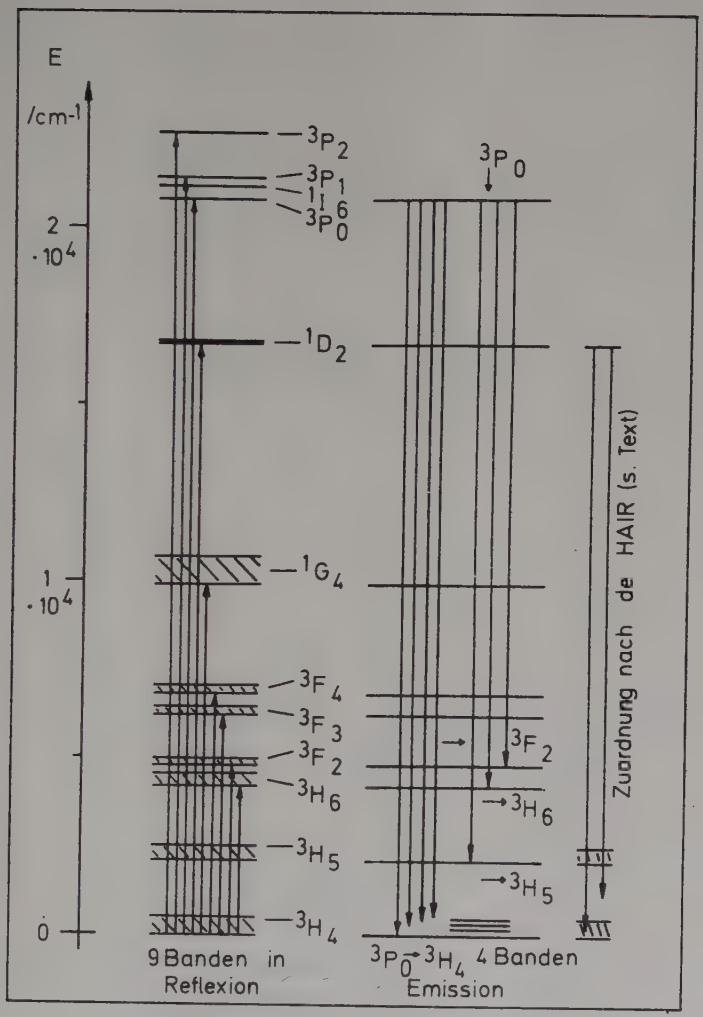


Bild 4

Termschema des Pr^{3+} ($4f^2$), Termenergiewerte für Pr^{3+} in LaF_3, rechnerisch verfeinert [29]; Eingezeichnete Übergänge bestimmt an $Ba_3La_{0.9}Pr_{0.1}Ta_3\square O_{12}$

zogen wurde [31].

Im Ramanspektrum treten 5 symmetrische Valenzschwingungen auf, im IR-Spektrum nur 4 asymmetrische. Trotzdem ist nach den Arbeiten von H. J. ROTHER, S. KEMMLER-SACK, U. TREIBER und W. R. CYRIS [31] davon auszugehen, daß ein Verbindungstyp vorliegt, der im Bereich höherer Energie jeweils 5 Schwingungen (symmetrische und asymmetrische) aufweist. Daß die fünfte Bande im IR-Spektrum fehlt, kann an experimentellen Unzulänglichkeiten liegen. Damit ist $Ba_3PrTa_3\square O_{12}$ in eine Reihe von Verbindungen einzuordnen [31], in denen infolge kleiner (oder hier sogar fehlender) Ladungsdifferenz von B und M in $Ba_4BM_2\square O_{12}$ eine vollständige Trennung in BO_6-Einheiten und M_2O_{12}-Gruppen schwingungsspektroskopisch nicht möglich ist.

Die beobachtete Photolumineszenz des $Ba_3PrTa_3\square O_{12}$ (bzw. des Mischkristalls $Ba_3La_{0.9}Pr_{0.1}Ta_3\square O_{12}$) läßt sich anhand des bereits mehrfach erwähnten Termschemas von H. H. CASPERS, H. E. RAST und R. A. BUCHANAN zuordnen [29]. Dies ist der Tabelle 1o und der rechten Darstellung von Bild 4 zu entnehmen. Aus den zuletzt genannten Arbeiten und einer Publikation von M. J. WEBER [32] ist zunächst zu entnehmen, daß die Lumineszenzemission des Pr^{3+} ($4f^2$-Konfiguration) lediglich vom ^3P_o-Term (etwa 2o8oo cm^{-1} - Fluorid) oder alternativ vom $^1D_2$-Term (etwa 168oo cm^{-1} - Fluorid) aus möglich ist. Dem wurde in der Zuordnung in Tabelle 1o und der rechten Darstellung in Bild 4 Rechnung getragen. Nur bei den beiden energieärmsten Werten in Tabelle 1o (16164 cm^{-1} und 15223 cm^{-1}), die den Übergängen ^3P_o nach $^3H_6$ und $^3F_2$ zugeordnet wurden, käme aus energetischen Gründen eine Zuordnung mit $^1D_2$ als Ausgangsterm in Betracht, wie es J. Th. W. de HAIR für Pr^{3+} in $BaY_4Si_5O_{17}$ (1 Mol-% der Menge an Yttrium ist durch Praseodym ersetzt) [33] vorschlägt. Wenn hier aber einmal unterstellt wird, daß das genannte Termschema vollständig ist, und die energetischen Verhältnisse auch nur annähernd richtig dargestellt sind, läßt sich diese alternative Zuordnung ausschließen.

Wie auch aus Bild 4 (am rechten Rand) hervorgeht, ließe sich der Wert mit 16164 cm^{-1} zuordnen ($^1D_2 \longrightarrow {}^3H_4$), derjenige mit 15223 cm^{-1} dann nicht mehr. Der $^3H_4$-Term weist in seinen Einzeltermen lediglich Energieunterschiede bis zu 5o8 cm^{-1} auf, der energetisch nächst höher gelegene Term $^3H_5$ besitzt Einzelterme mit Energien gleich oder größer als 2179 cm^{-1}. Da die beiden Werte 16164 cm^{-1} und 15223 cm^{-1} aber gerade um 941 cm^{-1} differieren, führte die alternative Zuordnung beim letzteren der beiden Werte zu einem Übergang in einen Bereich des Termschemas, in dem es keine Terme gibt.

4 Die Reihe $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_xU_{1-x}O_6$

Die röntgenographischen und spektroskopischen Daten der Reihe sind aus früheren Arbeiten von S. KEMMLER-SACK, H. J. SCHITTENHELM und W. WISCHERT [8) 9) 34)] bekannt. Ein Teil der lumineszenzspektroskopischen Eigenschaften wurde ebenfalls gemessen [35)]. Trotzdem sind im folgenden die bekannten Daten aufgelistet, da sie als Grundlage zur Diskussion erforderlich sind. Darüber hinaus erfolgte eine zweite Messung der Lumineszenzspektren an neu dargestellten Präparaten der gesamten Reihe, um die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse nachzuweisen.

4.1 Darstellung

Die Verbindungen konnten nach der Nitratmethode dargestellt werden, (siehe experimenteller Teil unter 7.3). Dabei kamen $Ba(NO_3)_2$, Gd_2O_3 und WO_3 bzw. UO_3 zum Einsatz. Nach Zersetzung des Nitratgemisches bei 5oo °C folgte für etwa zwei Stunden ein Glühprozeß bei 7oo °C. Daran schlossen sich Glühbehandlungen von insgesamt etwa 2oo Stunden bei einer Temperatur von 13oo °C an, jeweils unterbrochen durch die tägliche Entnahme der Präparate aus dem Ofen und Homogenisierung durch Verreiben in der Achatreibschale. Die Bezeichnung HT-Form (Hochtemperatur) erhalten im folgenden Verbindungen, die dem Ofen bei 13oo °C entnommen wurden. (Da solche Präparate immer kubisch anfallen, kann synonym auch der Begriff K-Form verwendet werden). Stufenweise abgekühlte Verbindungen, (die in Schritten von 1oo °C über mehrere Tage hinweg von 13oo °C auf 5oo °C Abkühlung erfuhren), tragen die Bezeichnung TT-Formen (Tieftemperatur). Davon zu unterscheiden sind die für x = o.99 und o.95 darstellbaren H-Formen (H für hexagonal), die eine andere Modifikation kennzeichnen. Die H-Formen ließen sich durch

mehrtägiges ununterbrochenes Glühen bei 1100 °C aus den bereits homogenen K-Formen erhalten.

4.2 Röntgenographische Daten

Die Gitterkonstanten der dargestellten kubischen Mischkristalle (HT-Formen) [34] sind in Tabelle 11 zusammengestellt. Für x = 0.95 und 0.99 (sowie 1) existiert neben der kubischen eine rhomboedrische 18L-Modifikation mit der Sequenz $(hhcccc)_3$; (Raumgruppe $R\bar{3}m$ [9], H-Form). Die Verbindung mit x = 0 wurde erstmals von S. KEMMLER-SACK und I. HOFELICH [36] dargestellt. Es treten eine kubische HT- und eine trikline TT-Modifikation [37] auf. Die Gitterdaten der letzteren Verbindung sind ebenfalls in Tabelle 11 aufgenommen.

Die H-Formen mit x = 0.95 und 0.99 sind im Gegensatz zu allen anderen Verbindungen nicht ganz rein, sondern nur mit einer verschwindenden Menge an K-Form darstellbar.

Aus Bild 5 läßt sich das Vegard'sche Verhalten der K-Formen der Reihe $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_xU_{1-x}O_6$ ersehen.

Für alle kubischen Vertreter der Reihe zeigen die Zählrohrdiagramme die einer 1:1 geordneten Perowskitstruktur entsprechenden Auslöschungsbedingungen (h, k, l alle gerade oder ungerade). Es fällt auf, daß im mittleren Bereich um x = 0.5 die $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung fehlt. Dies ist ein Hinweis darauf, daß Uran und Wolfram nicht in gleichen, sondern lediglich in an den dominierenden Partner angepaßten Oktaedern befindlich sind. Die Kationen versuchen so weit als irgend möglich ihre in den nur Uran oder Wolfram enthaltenden Verbindungen vorgebildete Koordinationssphäre beizubehalten. (Siehe dazu auch die Ergebnisse der schwingungsspektroskopischen Untersuchungen unter 4.4).

Tabelle 11

Gitterkonstanten im System $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_xU_{1-x}O_6$ in Å, (K-Formen mit kubischen Gittern, H-Formen rhomboedrisch in trigonaler Aufstellung, TT-Form triklin, nur vollständig indizierbar bei verdoppelten Gitterkonstanten, trikline Winkel in [°])

HT-Formen		H-Formen		TT-Form	
x	a	a	c	a	α
				b	β
				c	γ
o.o	8.72_6			2 x 6.16_8	9o.2
				2 x 6.14_8	9o.3
				2 x 8.76_6	9o.1
o.1	$8.7o_1$				
o.25	8.64_5				
o.4	$8.6o_4$				
o.5	8.57_3				
o.6	8.54_5				
o.75	8.49_4				
o.9	8.44_5				
o.95	8.43_2	5.92_2	$43.o_5$		
o.99	8.42_5	5.91_5	$43.o_o$		
1.o	8.42_5	5.91_2	$43.o_1$		

Die bei Verbindungen mit x = o beobachtbare trikline Deformation tritt bereits beim Einbau von lo % Wolfram nicht mehr auf.

Im Gegensatz zu den näher beschriebenen kubischen Mischkristallen mit ausschließlich eckenverknüpften Oktaedern liegen für x = o.95 und o.99 (sowie 1) eine rhomboedrische

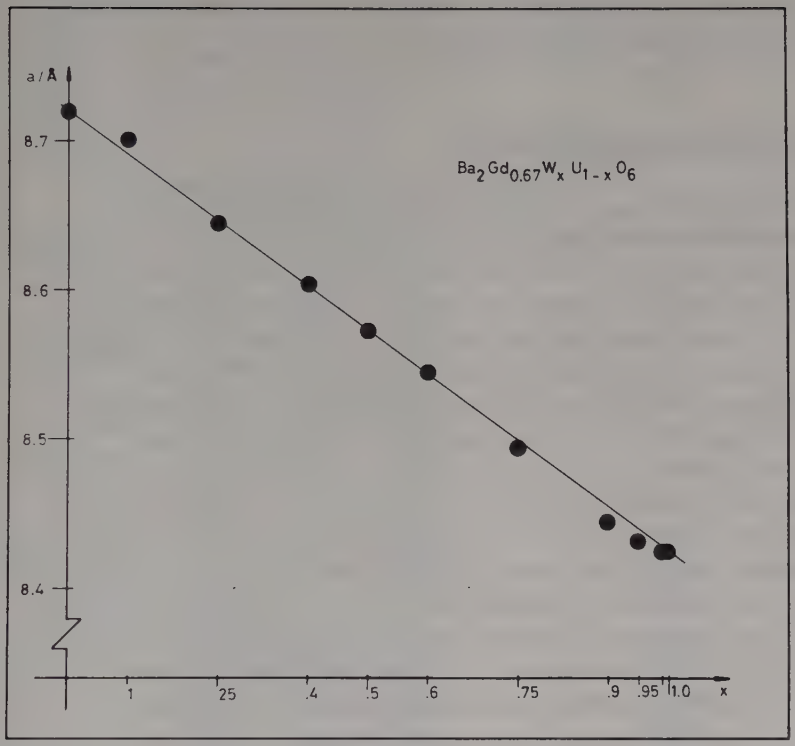


Bild 5

Gitterkonstanten von $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_xU_{1-x}O_6$ (K-Formen)
in Abhängigkeit vom Stöchiometrieparameter x

18L-Modifikation mit zusätzlich flächenverknüpften Oktaedern vor. In Bild 1 ist ein Schnitt durch die (11o)-Ebene der trigonal aufgestellten Zelle im Vergleich zu anderen Stapelvarianten dargestellt. Das Charakteristikum des hier erstmals an solchen Verbindungen aufgefundenen 18L-Typs ist der auch anderweitig vorkommende Dreierblock aus flächenver-

knüpften Oktaedern mit unbesetzter zentraler Oktaederlücke, der über drei eckenverknüpfte Oktaeder mit den benachbarten Dreierblöcken verbunden ist.

4.3 Diffuse Reflexionsspektren

Die Bandenlagen und die relativen Intensitäten der Elektronenspektren kubischer Modifikationen der Reihe $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_xU_{1-x}O_6$ sind in Tabelle 12 zusammengestellt. (Die gemessenen TT-Formen wurden wie in 4.1 beschrieben abgekühlt. Die Intensität der Übergänge nahm dabei im Verlauf des Abkühlvorganges ab, und erreichte bei 5oo °C einen Minimalwert, der sich auch beim Absenken der Temperatur um weitere loo °C auf 4oo °C nicht mehr ändert. Ausnahme: Verbindungen mit x = o und o.1 zeigen nach Tabelle 12 nur geringe Unterschiede in den Intensitäten von HT- und TT-Formen. Für x = o.95 und o.99 mußten die HT-Formen ohne Vergleichsmöglichkeit mit den TT-Formen gemessen werden, da durch den langsamen Abkühlprozeß bereits nennenswerte Mengen an H-Form entstehen). Bild 6 zeigt die Spektren aller Mischkristalle in einem Diagramm (TT-Formen bis auf Verbindungen mit x = o.95 und o.99). Auf den Bereich von 25oo nm bis 8oo nm wird lediglich im Text eingegangen.

Die Intensitäten sind bezogen auf die (nicht tabellierte) Bande 8, deren Absorption willkürlich auf loo festgesetzt wurde. Diese Bande, (die mit dem DMR 21 von ZEISS in Verbindung mit dem Reflexionsansatz RA 21 von ZEISS im kurzwelligen Bereich gerade noch erfaßbar ist), besitzt in allen uranhaltigen Mischkristallen ein breites Maximum bei 35o nm (entsprechend 2857o cm^{-1}).

Innerhalb der Reihe (siehe Bild 6) ist die Intensität der Übergänge am größten für das Präparat mit x = o.1. Dieses weist auch visuell die stärkste Färbung auf.

Für die gesamte Reihe sind nur charge transfer Übergänge

Tabelle 12

Diffuse Reflexionsspektren von $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_xU_{1-x}O_6$, kubische HT- und TT-Formen, Bandenlagen in cm^{-1}, relative Intensitäten (siehe Text)

x	Bande 1	2	3	4	5	6	7
	relative Intensität für die HT-Form						
	relative Intensität für die TT-Form (bis x = o.9)						
o.o	18957	19666s	2o12o	2o576s			21834
	73.3	77.3	76.7	76.2			87.2
	85.o	82.o	82.o	82.o			87.o
o.1	18957	19569s	2oo8o	2o513s			22222
	83.4	86.4	87.o	87.o			91.2
	83.5	84.7	84.7	84.1			89.4
o.25	19o84	19627s	2o263	2o7o4			22346
	83.1	83.7	85.5	86.o			9o.1
	75.5	82.o	81.4	83.1			87.2
o.4	1912o	19743s	2o325	2o812s			22346
	8o.7	81.3	84.2	84.8			89.5
	77.9	77.9	8o.2	8o.2			84.3
o.5	19138	19762s	2o346	2o79o			22321
	77.6	79.4	81.8	83.5			87.6
	74.1	74.7	77.6	78.2			81.8
o.6	19157	198o2s	2o346	2o79o			22346
	68.2	73.5	73.5	74.1			79.4
	66.5	7o.6	71.1	71.8			76.5
o.75	19324	19881s	2o513s	2o855	21777	22173s	22497
	58.6	6o.4	63.9	65.o	66.7	68.4	7o.4
	56.8	58.o	62.7	63.9	65.6	66.5	68.6
o.9	1938o	2oooos	2o534s	2o877	21322	22173s	22573
	48.5	5o.9	53.8	55.o	55.6	6o.9	61.5
	47.o	49.4	53.5	54.7	54.7	6o.2	6o.6
o.95	19399		2o47os	2o942	21368	22222	22676
	37.9		44.1	44.7	46.o	49.5	51.6
o.99	19455			21o53		22222	
	25.o			29.7		4o.5	

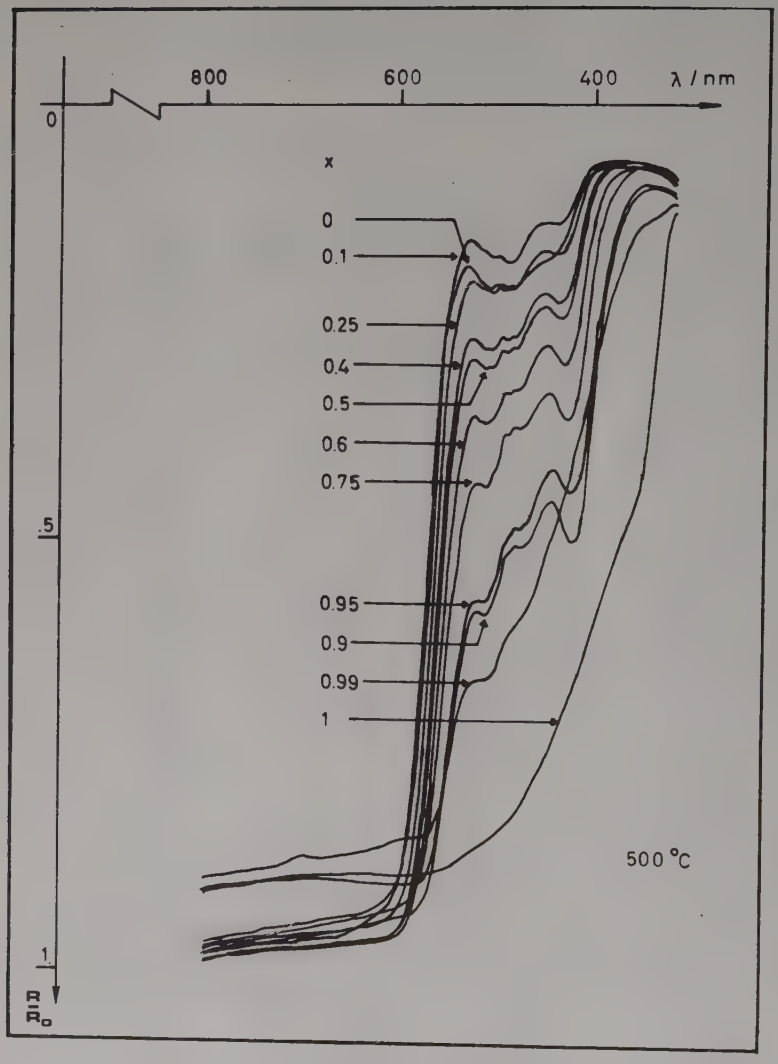


Bild 6

Diffuse Reflexionsspektren von $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_xU_{1-x}O_6$,
(TT-Formen bis auf Verbindungen mit x = o.95 und o.99 - HT)

zu beobachten. Demzufolge liegt auch keine Verunreinigung mit U^{5+} vor. (Dies wäre zum Beispiel erkennbar am Auftreten des intensiven $\Gamma_7 - \Gamma_7^*$ -Übergangs im $5f^1$-Termsystem bei etwa 1320 nm entsprechend 7580 cm^{-1}).

Die Auswertung der diffusen Reflexionsspektren erfolgte mit einer Genauigkeit von etwa $\pm$ 1 nm. Das entspricht bei einer Wellenzahl von 20000 cm^{-1} einer Toleranz von $\pm$ 50 cm^{-1}.

Eine mit den Ergebnissen der Schwingungsspektren (siehe 4.4) in Einklang stehende, einfache Schwingungsfeinstruktur der Elektronenspektren läßt sich nicht beobachten. Bei der Bildung von Differenzen zwischen Bandenenergien aus Tabelle 12 sind Werte zu erhalten, die einerseits für verschiedene Mischkristalle stark streuen, zum andern zum Teil große Abweichungen zu den ermittelten Schwingungsfrequenzen aufweisen. (Siehe dazu auch 4.5.3.3).

Die Elektronenspektren der Reihe $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_xU_{1-x}O_6$ sind unter Verwendung eines MO-Diagramms qualitativ zuzuordnen, wie es für andere uranhaltige Perowskitverbindungen von S. KEMMLER-SACK und I. SEEMANN [38] bzw. S. KEMMLER-SACK, I. SEEMANN und H. J. SCHITTENHELM [39] gezeigt wurde. Bild 7 enthält ein vereinfachtes MO-Diagramm für die Symmetrie O_h. Auf der Seite des Urans wurden die Spin-Bahn-Kopplung sowie die Konfigurationswechselwirkung vernachlässigt, auf der Seite des Sauerstoffs die Aufspaltung der zu σ- und π-Bindungen befähigten Orbitale.

In Bild 8 ist der Unregelmäßigkeit der UO_6-Oktaeder Rechnung getragen nach dem Konzept der anisotropen Komplexe von C. K. JØRGENSEN [40]. Hierbei wird zwischen Sauerstofforbitalen unterschieden, die an langen bzw. kurzen U-O-Bindungen beteiligt sind.

Nach beiden MO-Schemata sind zwei Bandengruppen zu erwarten:
1) Energiearme Übergänge von Sauerstofforbitalen mit π-Charakter;
2) Energiereichere von Sauerstofforbitalen mit σ-Charakter.

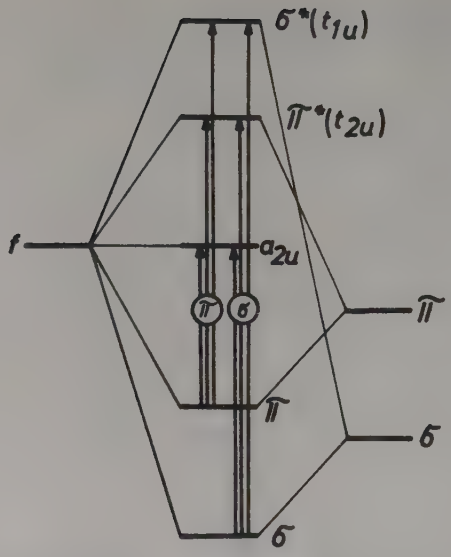


Bild 7 MO-Diagramm für reguläre UO_6-Oktaeder

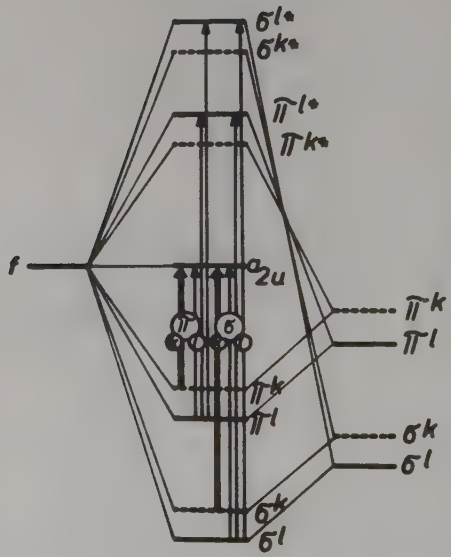


Bild 8 MO-Diagramm für anisotrope UO_6-Oktaeder

Die Berücksichtigung der Aufspaltung innerhalb des MO-Diagramms nach Bild 8 führt zu einer Vermehrung der Übergänge in beiden Bandengruppen. Damit wird eine Zuordnung der Elektronenspektren der Reihe $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_xU_{1-x}O_6$ möglich. Dabei werden zunächst alle Banden aus Tabelle 12 (sowie 8) charge transfer Übergängen des U^{6+} zugeschrieben. Die nicht tabellierte Bande 8 fällt in die Gruppe 2). Der σ-Charakter ist an der hohen Intensität bei großer Halbwertsbreite erkennbar. Alle Übergänge aus Tabelle 12 sind der Gruppe 1) zuzurechnen, (intensitätsschwache Banden mit geringer Halbwertsbreite). Für energiearme Übergänge in Tabelle 12 wird somit π^k zum Ausgangsterm, für energiereichere entsprechend π^1, (siehe Bild 8).

4.4 IR-, FIR- und Raman-Spektren

Die im vorliegenden Abschnitt mitgeteilten Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit H. J. SCHITTENHELM durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 zusammengestellt. Die Ramanspektren sind in Bild 9, die IR- und FIR-Spektren in Bild lo dargestellt.

Die Faktorgruppenanalyse (k=o) für die durchweg 1:1 geordneten Perowskite aus der Reihe $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_xU_{1-x}O_6$ (Raumgruppe Fm3m) führt auf die irreduziblen Darstellungen:

$$(4) \quad \Gamma_{tot.} = A_{1g} + E_g + T_{1g} + 2\,T_{2g} + 5\,T_{1u} + T_{2u}$$

Nach Abzug des akustischen Zweiges (T_{1u}), der translatorischen ramanaktiven T_1 (T_{2g}), der translatorischen IR-aktiven T_2 und T_3 (jeweils T_{1u}) sowie der rotatorischen, inaktiven R_1 (T_{1g}) verbleiben für die Schwingungen innerhalb der $W_xU_{1-x}O_6$-Oktaeder:

Tabelle 13

Schwingungsspektren von $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_xU_{1-x}O_6$, Bandenlage in cm^{-1}, Ramanspektren

x	o.o	o.1	o.25	o.4	o.5	o.6	o.75	o.9	o.95	o.99	1.o
ν_1^I(W)	-	793w$^+$	797m$^-$	81om$^-$	81ow	822w$^+$	822s	832s	848s	848s	85os
ν_1^I(U)	75ovs	75ovs	75os	76om	755w	765w	762w$^+$	76ovw/sh	-	-	-
ν_1^{II}(W)	-	-	-	-	-	-	71ow$^-$	725w	74ow$^+$	745m	75om
ν_1^{II}(U)	64ow	64ow$^+$	65ow	665vw/sh	-	-	-	-	-	-	-
+)	-	-	-	-	-	-	-	645w$^-$	65ow$^+$	655m	65om$^+$
+)	6oovw	6oovw/sh	-	-	-	-	-	-	-	-	-
+)	52ow$^-$	525vw/sh		-	-	-	-	-	56ovw/sh	555vw/sh	555vw/sh
ν_5^{II}(U)	435m$^-$	435m	435w	-	-	-	-	-	-	-	-
ν_5^{II}(W)	-	-	-	-	-	-	425w$^+$/sh	425m/sh	425m/sh	425m/sh	425m/sh
ν_5^I(W)	-	-	-	4oovw	4oovw	4oovw	395s	4oos	4o5s	4o5s	4oos
ν_5^I(U)	34os	335s	33om$^-$	-	-	-	-	-	-	-	-
	325s$^-$	32om$^+$	315w$^+$	-	-	-	-	-	-	-	-
ν_6/+)	-	-	-	-	-	-	31ovw	3oovw/sh	31ovw	31ovw	315vw
	-	-	-	-	-	-	24ow$^-$	24ow	245w	245w	245w
+)	165w	165w	-	-	-	-	175w$^-$	175w	175w	175w	175w
+)	-	-	--	-	-	-	-	135vw/sh	14ovw/sh	14ovw/sh	145vw/sh
T_1	loovs	loovs	loos	loom	loow	loow	loovs	loovs	loovs	loovs	loovs
T_1	7os	75m	7om$^-$	-	-	-	72m	72m$^+$	75m$^+$	72m$^+$	75m$^+$
T_1	-	-	-	-	-	-	-	55w/sh	52w/sh	52w/sh	55w/sh

+) Durchbrechung des Alternativverbotes

Fortsetzung Tabelle 13

IR- und FIR-Spektren

x	o.o	o.1	o.25	o.4	o.5	o.6	o.75	o.9	o.95	o.99	1.o
+)	-	-	8o5vw/sh	81ovw/sh	815vw/sh	82ow$^-$/sh	82ow/sh	83om$^-$/sh	83om$^-$/sh	83om$^-$/sh	83om$^-$/sh
+)	75ow$^+$/sh	745w/sh	75ow$^-$/sh	75ow$^-$/sh	-	-	-	-	-	-	-
ν_3^I	665s$^-$	665s$^-$	665s$^-$	665s	665s	67os	675s	68os	68os	68os	68os
	615s/sh	61os/sh	61os$^-$/sh	615s	615s$^-$	625s$^-$	635s$^-$	64os$^-$/sh	64os$^-$/sh	64os$^-$/sh	64os$^-$/sh
	58os/sh	585s	585s	59os$^-$/sh	-	-	-	-	-	-	-
ν_3^{II}	495s$^+$	495s$^+$	5o5s$^+$	515s$^+$	515s$^+$	525s$^+$	54os$^+$	55os$^+$	555s$^+$	555s$^+$	555s$^+$
	475s$^+$/sh	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
+)	-	-	-	-	-	42ow/sh	42ow$^+$	425m$^-$	425m$^-$	43om$^-$	43om$^-$
+)	-	37ow$^+$	37ow$^+$	37ow$^+$/sh	37om/sh	37om/sh	-	-	-	-	-
ν_4	28om$^+$	29om$^+$	295m$^+$	3oom$^+$	3oos$^-$	3oos	3oos	32os	325s	325s	-
	225m$^+$/sh	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T_2	165m	165m	17om	17om	175m$^+$	175m$^+$	18om$^+$	185s$^-$	185s$^-$	185s$^-$	185s$^-$
T_3	11om$^-$	115m$^-$	115w$^+$	115w$^+$	12ow$^+$	12ow$^+$	115m$^-$	115m$^+$	115m$^+$	115m$^+$	115m$^+$

+) Durchbrechung des Alternativverbotes

vs sehr stark, s stark, m mittelstark, w schwach, vw sehr schwach, sh = Schulter

Bei den Intensitätsangaben ergibt sich durch die Angabe von + (verstärkend) und - (abschwächend) eine weitere Differnzierung

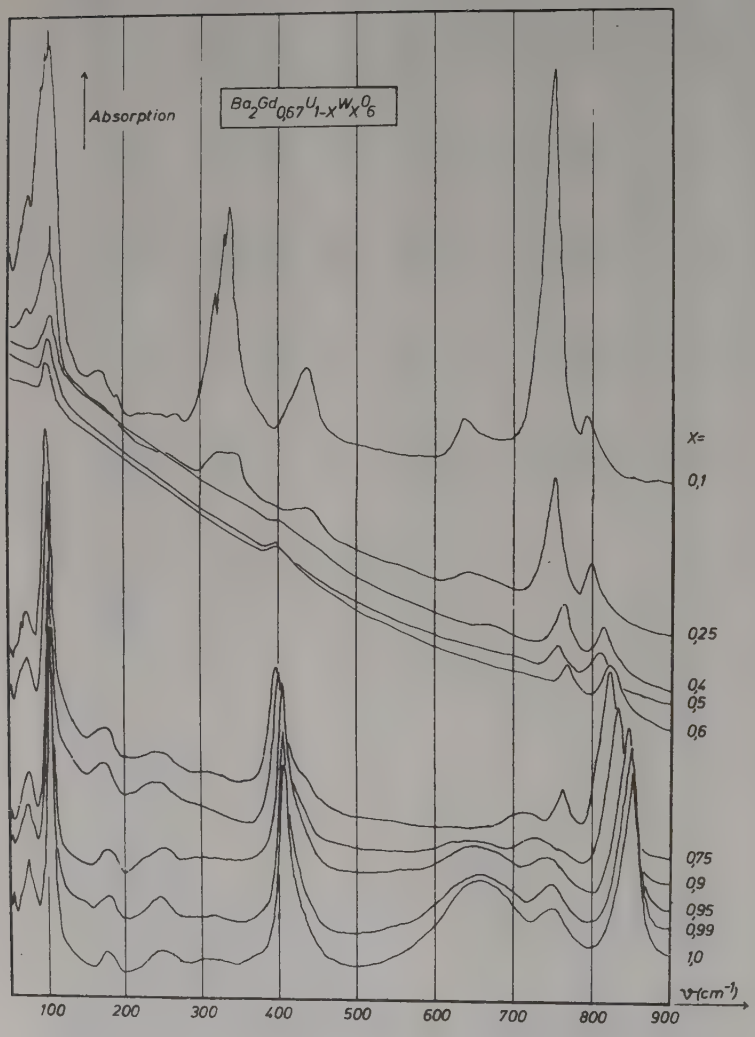


Bild 9

Ramanspektren von $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_xU_{1-x}O_6$ (K-Formen)

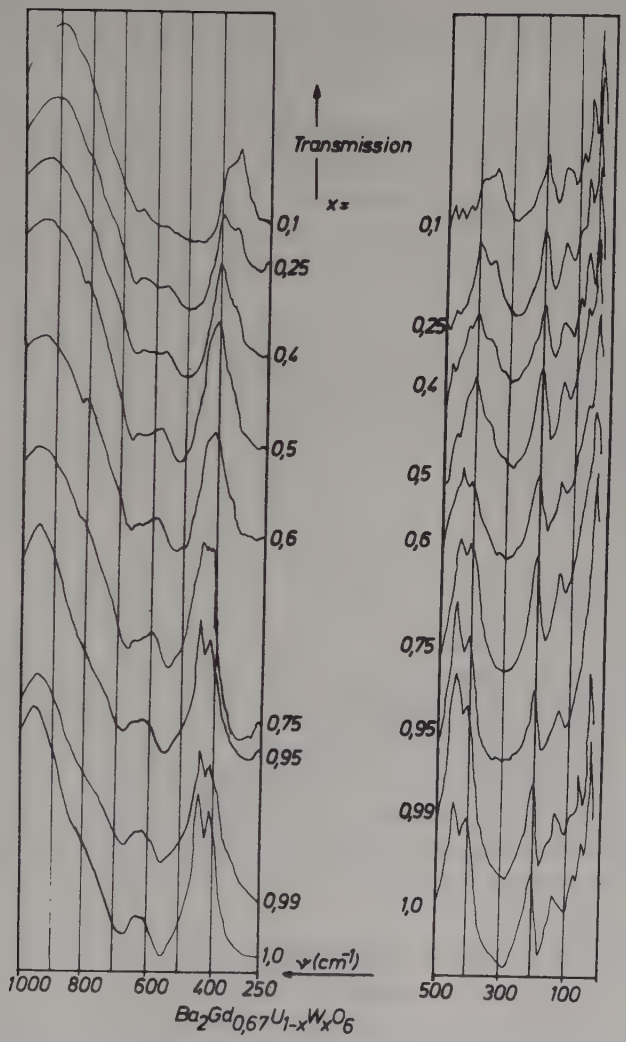


Bild 1o

IR- und FIR-Spektren von $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_xU_{1-x}O_6$ (K-Formen)

$$(5)\quad \Gamma_{W_xU_{1-x}O_6} = A_{1g}\,(\nu_1;R) + E_g\,(\nu_2;R) + T_{2g}\,(\nu_5;R) + 2\,T_{1u}\,(\nu_3/\nu_6;IR) + T_{2u}\,(\nu_6;i.a.)$$

Im Gegensatz zur Faktorgruppenanalyse lassen die Spektren jedoch in den einzelnen Frequenzbereichen jeweils eine höhere Anzahl von Schwingungen erkennen. Als besonders typisch ist der ν_1-Bereich anzusehen, da die totalsymmetrische Valenzschwingung zur Rasse A_1 gehört und auch bei Symmetrieerniedrigung nicht aufspalten darf. Im ν_1-Gebiet werden jedoch sowohl bei der nur Uran als auch bei der nur Wolfram enthaltenden Verbindung jeweils zwei Banden beobachtet, sodaß je zwei Oktaedersorten nebeneinander vorliegen. (ν_1^I(U), ν_1^{II}(U) bzw. ν_1^I(W) und ν_1^{II}(W) in Tabelle 13 - siehe auch Bild 9). Ausgehend von x = o bzw. x = 1 lassen sich diese Schwingungen über weite Bereiche innerhalb der Mischkristallreihe verfolgen.

Dies wird bestätigt durch das Auftreten ebenfalls zweier Frequenzen im ν_5-Bereich (ν_5^I und ν_5^{II} in Tabelle 13). Für die UO_6-Oktaeder ist dabei charakteristisch, daß zur energiereichen ν_1 die energiearme ν_5 gehört und umgekehrt. Außerdem zeigt die Aufspaltung der ν_5^I(U) in zwei Frequenzen eine Deformation der UO_6-Oktaeder der Sorte I an.

In Tabelle 14 sind die von H. J. SCHITTENHELM [41] nach Programmen von A. FADINI [42] berechneten Bindungskraftkonstanten f_{MO} (für M = U, W und die Oktaedersorten I und II), sowie die mittleren Bindungsabstände M-O (M = U, W; Beide Oktaedersorten) angegeben.

Beide Sorten I und II weisen deutliche Unterschiede der Kraftkonstanten und der M-O-Abstände sowohl für die UO_6-Oktaeder als auch für die WO_6-Oktaeder auf. Darüber hinaus sind die beiden letztgenannten voneinander verschieden. Innerhalb der Mischkristallreihe sind nur geringfügige Änderungen der Werte für eine Oktaedersorte festzustellen, wobei die

Tabelle 14

Bindungskraftkonstanten f_{MO} in mdynÅ^{-1} und Bindungslängen M-O in Å für Oktaeder von $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_xU_{1-x}O_6$

x	f_{MO}	U^I	U^{II}	W^I	W^{II}	M-O	U^I	U^{II}	W^I	W^{II}
o.o		3.56	2.26	-	-		2.o36	2.261	-	-
o.1		3.58	2.33	-	-		2.o34	2.243	-	-
o.25		3.57	2.41	-	-		2.o35	2.224	-	-
o.4		3.62	2.51	-	-		2.o29	2.2o1	-	-
o.5		-	-	3.79	-		-	-	1.856	-
o.6		-	-	3.91	-		-	-	1.844	-
o.75		-	-	4.oo	2.72		-	-	1.836	2.oo8
o.9		-	-	4.o6	2.82		-	-	1.83o	1.989
o.95		-	-	4.11	2.85		-	-	1.826	1.984
o.99		-	-	4.11	2.91		-	-	1.826	1.973
1.o		-	-	4.12	2.92		-	-	1.825	1.972

Kraftkonstanten der beiden UO_6-Oktaedersorten ansteigen, und diejenigen von $W(I)O_6$ sowie $W(II)O_6$ abfallen, (bzw. die Abstände in den beiden UO_6-Oktaedern sinken und die in den WO_6-Oktaedern steigen). Dies zeigt das (in 4.2 bereits vermutete) Bestreben der UO_6-Oktaeder einerseits bzw. der WO_6 - Oktaeder andererseits, die in den Verbindungen $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ bzw. $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ vorgebildete Koordinationssphäre nach Möglichkeit beizubehalten , und nur in sehr begrenztem Umfang eine Anpassung an die jeweils anderen Polyeder zuzulassen.

4.5 Photolumineszenz

4.5.1 Historische und theoretische Grundlagen

Die Photolumineszenz des 6wertigen Urans wird seit dem Ende der fünfziger Jahre intensiv untersucht. Dabei standen die spektroskopischen Untersuchungen im Vordergrund. In den letzten Jahren sind die Aspekte der Strukturchemie stärker berücksichtigt worden in dem Maß, in dem die Bestimmung struktureller Daten an Präzision und damit Aussagekraft zunahm.

Eine umfassende Theorie über das Emissionsverhalten fester Stoffe besteht nicht. Für die modellhafte Beschreibung des Lumineszenzverhaltens der zu besprechenden Verbindungen findet (wie bei den Reflexionsspektren) ein Termschema Verwendung, das nur diskrete Energieniveaus enthält, (siehe 4.5.3.1)

Im vorliegenden Abschnitt soll der Versuch unternommen werden, das Gebiet der Photolumineszenz des U^{6+} übergeordnet darzustellen und mit den neu gewonnenen Ergebnissen in Einklang zu bringen. Dazu bedarf es zunächst einer Würdigung früherer Arbeiten.

Eine Reihe von Festkörpern der allgemeinen Zusammensetzung $(UO_2)^{2+}L_4$ oder $(UO_2)^{2+}L_2^*$ mit L^* als zweizähnigem Liganden und Sauerstoff als Brückenatom für beide Fälle besitzen spektroskopische Eigenschaften, die auf der Existenz einer linearen O-U-O-Gruppierung beruhen, wie von S. P. McGLYNN und J. K. SMITH [43] ausführlich dargelegt wurde. Das Uran ist hierbei insgesamt 6fach koordiniert. Es treten zwei kurze (gleichlange) U-O-Abstände in axialer Richtung und vier äquatoriale mit deutlich längeren Abmessungen auf. Innerhalb dieser Klasse von Molekülverbindungen besteht bei deutlichem Abstandsunterschied zwischen langen und kurzen Bindungen eine Analogie zu den in wäßriger Lösung vorhandenen Spezies $(UO_2)^{2+}(H_2O)_x$. Eine Modellbetrachtung, die die spektroskopischen Eigenschaften solcher Verbindungen

im wesentlichen dem Einfluß der O-U-O-Gruppierung zuschreibt, ist nachvollziehbar.

Sofern bei den vorgenannten Verbindungen Photolumineszenz auftritt, wird sie in der Literatur übereinstimmend als grün bezeichnet.

Nach Arbeiten von N. V. STAROSTIN [44] und anderen [45) 46] ist eine tetraedrische UO_4^{2-}-Gruppierung, zum Beispiel erhalten durch Dotierung von $BaWO_4$ (Scheelit-Typ) mit Uran, als mögliches weiteres Lumineszenzzentrum des U^{6+} anzunehmen. Dieses Zentrum soll die Ursache für rote Lumineszenz sein, wobei dann für das genannte Beispiel (urandotiertes $BaWO_4$) sowohl rote als auch grüne Lumineszenz beobachtet wurde [45].

D. E. ONOPKO, E. P. PASHNINA und N. V. STAROSTIN erstellten für die UO_4^{2-}-Gruppierung eine quantenmechanische Rechnung [47], deren Ergebnis die Existenz dieser tetraedrischen Anordnung untermauern sollte. Allerdings ist anzumerken, daß starke Abweichungen zu den experimentellen Befunden bestehen. Die berechnete minimale Elektronenanregungsenergie ist fast doppelt so hoch wie der Wert, der aus einem Elektronenspektrum erhalten wurde.

Nun ist weder in wäßriger Lösung eine Spezies $UO_4^{2-}(H_2O)_x$ bekannt, noch ist es beispielsweise möglich in WO_4^{2-}-Tetraedern des Scheelits $CaWO_4$ mit dem kleinen Ca^{2+} vorhandenes W^{6+} einfach isomorph durch U^{6+} zu substituieren. (Die Tetraeder im Scheelit $CaWO_4$ sind nicht ganz regulär [48) 49]). Aufgrund der Größe des Urans ist zumindest eine Deformation der tetraedrischen Koordinationssphäre zu erwarten, bzw. eine höhere Koordinationszahl als 4 in der Umgebung des Urans.

Alle strukturellen Untersuchungen an Festkörpern mit U^{6+} in oxidischer Umgebung zeigen, daß das Uran mindestens 6fach koordiniert vorliegt. Es gibt keine Hinweise auf die Existenz 4fach koordinierten Urans in der 6wertigen Form.

Dieser Sachverhalt läßt sich auch experimentell mit Hilfe der IR-Spektroskopie belegen. Das Emissionsspektrum eines mit

Uran dotierten Scheelits $BaWO_4$ in einkristalliner Form zeigt Schwingungsfeinstruktur. Die von A. M. MOROZOV et al [46] gefundenen äquidistanten Abstände liegen bei 728 cm^{-1}. In der Tabelle 15 sind die Schwingungsfrequenzen von selbst dargestelltem $BaUO_4$ und $BaWO_4$ ohne Zuordnung angegeben.

Tabelle 15

Schwingungsfrequenzen von $BaUO_4$ und $BaWO_4$, Bandenlagen in cm^{-1}, aus IR-Spektren

Nummer	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$BaUO_4$	-	-	765s	725s	680m	480m	395w	-	260w
$BaWO_4$	830m	795m	-	-	-	-	380s	315w	315w

Selbst wenn die Übereinstimmung der Schwingungsfrequenz mit der Nummer 4 mit obiger von 728 cm^{-1} zufällig sein sollte, ist an den im Vergleich zu $BaWO_4$ durchweg niedrigeren Frequenzen von $BaUO_4$ immer noch zu erkennen, daß sich das Uran nicht an die tetraedrische Umgebung innerhalb der WO_4^{2-}-Gruppierung anpaßt.

Folglich kann die Umgebung des Urans nur der ähneln, wie sie im $BaUO_4$ vorliegt. Von diesem ist schon länger bekannt, daß es keine UO_4^{2-}-Tetraeder enthält [50]. Die Koordinationszahl des Urans beträgt 6. Hierbei sind zwei axiale U-U-Abstände kürzer als die äquatorialen.

Eine Neubestimmung der Struktur von $BaUO_4$ an einkristallinem Material durch A. H. REIS , H. R. HOEKSTRA, E. GEBERT und S. W. PETERSON [51] bestätigt dies, unter genauer Angabe der Bindungslängen. Die beiden axial angeordneten Sauerstoffatome sind 1.872 Å vom Uran entfernt, zwei der äquatorialen 2.196 Å und die restlichen zwei 2.223 Å.

Von A. M. MOROZOV et al. [46] wurde weiterhin vorgeschlagen, durch isomorphe Substitution des A-Kations in Scheeliten ABO_4 mit Uran ein Lumineszenzzentrum zu erzeugen, das den Volumenverhältnissen des Actinoids eher Rechnung trägt als Polyeder mit der Koordinationszahl 4. Über 6wertiges Uran in der Koordinationszahl 8 ist aber nur sehr wenig bekannt. Voraussagen über den Charakter derartiger Lumineszenzzentren sind nicht möglich.

Nach den Ausführungen von A. M. MOROZOV et al. [46] sollen in Scheeliten, (die mit Uran dotiert sind), Zentren mit tetraedrischer Umgebung für die rote Lumineszenz, solche in der Koordinationszahl 8 für grünes Leuchten verantwortlich sein. (Beispiel urandotiertes $BaWO_4$ - siehe oben). Letzterem stehen die Ergebnisse zahlreicher eigener Versuche entgegen: Bei keinem ist neben der gelbgrünen Lumineszenz des urandotierten $BaWO_4$ zusätzlich eine rote Emission aufgetreten. Möglicherweise hat dies seinen Grund in der erhöhten Reinheit der heutzutage verwendeten Ausgangssubstanzen.

Neben den bisher genannten wird in der Literatur ein UO_6^{6-}-Zentrum diskutiert [52], dessen Oktaeder im Idealfall regulär sind. Dieses soll wiederum grüne Lumineszenz verursachen, selbst wenn zu verzerrten Oktaedern übergegangen wird.

Tabelle 16 gibt einen Überblick über einige in der Literatur beschriebene Lumineszenzzentren. Es ist zu ersehen, daß Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $A_2B^{2+}M^{6+}O_6$ geeignet sind, U^{6+} als lumineszierendes Kation einzubauen. Im Gegensatz zu den genannten Scheeliten liegen überschaubare Verhältnisse in der Umgebung des Urans vor. Durch entsprechende Wahl der Kationen in $A_2B^{2+}M^{6+}O_6$ (mit $M^{6+} = U^{6+}$) ist es zu erreichen, daß U^{6+} ausschließlich 6fach koordiert vorliegt, und darüber hinaus sowohl in annähernd regelmäßiger als auch verzerrt oktaedrischer Umgebung in das Gitter eingebaut werden kann. Geradezu prädestiniert für Lumineszenz-

Tabelle 16

Übersicht über einige in der Literatur beschriebene Lumineszenzzentren des U^{6+}

Zentrum	UO_4^{2-} 46)	$(UO_2)^{2+}$ 43)	UO_8^{8-} 46)	UO_6^{6-} 52)
Besetzt in	B-Pos. Scheelit ABO_4	- - -	A-Pos. Scheelit ABO_4	M-Pos. Perowskit A_2BMO_6
in der K.Z.	4	insg. 6	8	6
Polyeder	Tetraeder	Uranyl-Gruppier.	+)	Oktaeder
Lumineszenz	rot	grün	grün	grün

+) siehe Text

messungen sind Mischkristalle des Systems $Ba_2MgTe_xU_{1-x}O_6$ mit wenig verzerrten Oktaedern (siehe unter 5), bzw. Verbindungen der Reihe $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_xU_{1-x}O_6$ mit stärker deformierten Oktaedern.

4.5.2 Experimentelle Ergebnisse

4.5.2.1 Photolumineszenzspektren bei Raumtemperatur

Zunächst wurden alle U^{6+} enthaltenden Mischkristalle der Reihe $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_xU_{1-x}O_6$ in der K-Form und die H-Formen für x = o.95 und o.99 bei Raumtemperatur und verschiedenen Anregungsenergien auf ihr Lumineszenzverhalten untersucht; (Anregungsenergie ν_A variiert von 2o5oo cm^{-1} bis 27ooo cm^{-1}). Da hierbei kein wesentlicher Einfluß der Anregungsenergie auf die Bandenlage der Emissionspektren festzustellen war, erfolgte für die weiteren Versuche eine möglichst langwellige Einstrahlung bei guter Lumineszenzintensität. Die Wellenlänge des verwendeten Lichtes liegt im folgenden

immer bei 2o5oo cm^{-1}. Die Meßdaten sind in Tabelle 17 zusammengestellt. Die S_{norm}-Werte sind ein grobes Maß für die Intensitäten der Emissionspektren innerhalb der Reihe und diesen angenähert umgekehrt proportional. (Näheres siehe experimenteller Teil unter 7.7.4).

Tabelle 17

Raumtemperaturphotolumineszenzspektren von $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_xU_{1-x}O_6$, Bandenlagen in cm^{-1}, K- und H-Formen, S_{norm}-Werte gelten für beide Formen, ν_A = 2o5oo cm^{-1}

x	ν_E (K)		ν_E (H)	$S_{norm} \cdot 1o^6$
o.o	173oo			3ooooo
o.1	173o5			5ooooo
o.25	1731o			2ooooo
o.4	1739o	1765os		5oooo
o.5	1738o	17765s		2oooo
o.6	1743o	1776o		1oooo
o.75	1746o	1787o		36oo
o.9	1741o	1787o		9oo
o.95	1731os	1788o	1763o	1oo
o.99	1784o		17665	9oo

In Bild 11 sind einige Spektren von K-Formen dargestellt. Die im Bereich zwischen x = o.4 und x = o.95 aufgespaltene Lumineszenzbande (siehe Tabelle 17) zeigt eine Intensitätsumkehr der beiden Einzelbanden bei etwa x = o.6. (Bei den H-Formen ist keine derartige Separierung erkennbar). Die Emissionsmaxima (bzw. die Bandenschwerpunkte) verschieben sich bei vermehrtem Einbau von Wolfram zu Werten höherer Energie.

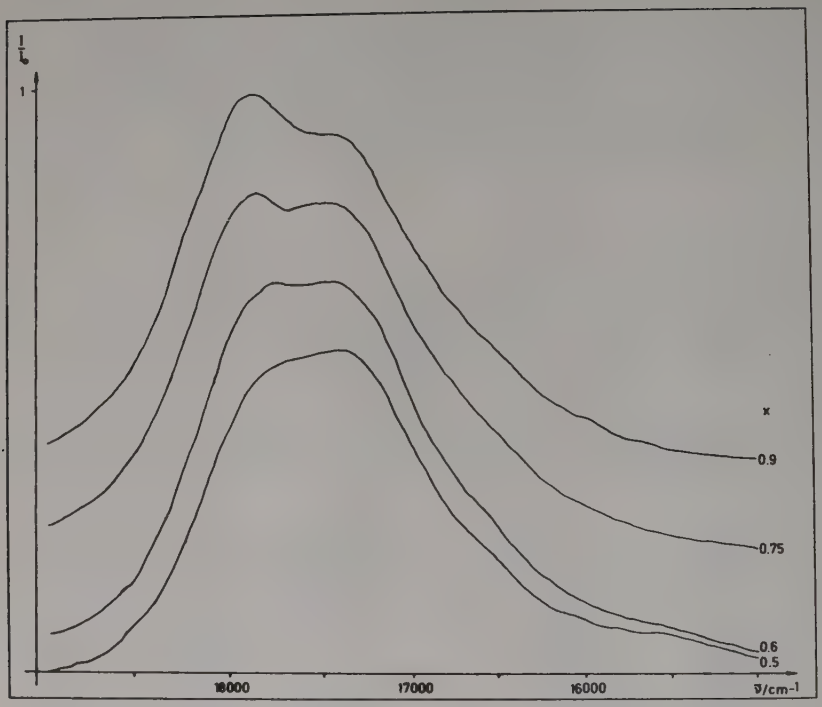


Bild 11

Photolumineszenzspektren einiger Verbindungen aus der Reihe $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_xU_{1-x}O_6$ (nicht korrigiert), bei Raumtemperatur, Anregungsenergie ν_A = 20500 cm^{-1}

4.5.2.2 Raumtemperaturanregungsspektren

Die Anregungsspektren bei Raumtemperatur lassen sich infolge der Überlagerung mit Emissionslinien der Xenonhochdrucklampe zwischen 20000 cm^{-1} und 22000 cm^{-1} nur im Bereich des Anregungsmaximums eindeutig auswerten.

Die Messung der Lumineszenzintensität erfolgte durch die Registrierung des Signals, das von der energiearmen Flanke der stärksten Emissionsbande stammt (meist bei etwa 5o % deren Intensität). In Tabelle 18 sind die Anregungsmaxima bei Raumtemperatur angegeben.

Tabelle 18

Raumtemperaturanregungsspektren von $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_xU_{1-x}O_6$, ν_A in cm^{-1}, ν_E siehe Text, K- und H-Formen

x	ν_A (K)	ν_A (H)
o.o	188oo	
o.1	188oo	
o.25	189oo	
o.4	189oo	
o.5	19ooo	
o.6	191oo	
o.75	191oo	
o.9	193oo	
o.95	193oo	191oob
o.99	193oo	19ooob

Charakteristisch für die beiden H-Phasen ist die Verbreiterung des Anregungsmaximums gegenüber den K-Formen. Auch ist eine Energieabnahme festzustellen (ähnlich wie bei den Lumineszenzspektren - siehe oben).

Die Tieftemperaturanregungsspektren (bei etwa lo K gemessen) weisen keine Unterschiede in den Bandenlagen der Maxima zu den hier tabellierten auf. Weitere Informationen lassen sich durch die Tieftemperaturmessung nicht erhalten.

4.5.2.3 Photolumineszenzspektren bei etwa lo K

Nachdem die bei Raumtemperatur gemessenen Emissionsspektren die Vermutung nahelegten, daß ihnen nur unzureichend aufgelöste Schwingungsfeinstruktur überlagert ist, wurden Tieftemperaturmessungen durchgeführt, mit deren Hilfe es gelang, diese Feinstruktur aufzulösen und eine Zuordnung vorzunehmen. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 19 zusammengestellt. Der angegebene Datensatz stammt aus korrigierten Spektren (siehe experimenteller Teil unter 7.8) einer neu dargestellten Reihe von Mischkristallen der Zusammensetzung $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_xU_{1-x}O_6$ und ist im Rahmen der Fehlergrenze mit den unkorrigierten Werten und solchen aus einer früheren Messung [35] identisch. Die Bandenlagen sind auf etwa $\pm$ 25 cm^{-1} genau anzugeben. Die Bezeichnung der Übergänge in Tabelle 19 nach x(y) mit x als laufender Nummer enthält y = o für das erstmalige Auftreten einer Bande (kurzwelliges Ende des Spektrums), y = 1 und mehr für ein- bzw. mehrfaches Auftreten von Übergängen die gegenüber x(o) um den Betrag der symmetrischen Valenzschwingung einfach oder mehrmals langwellig verschoben sind.

In Bild 12 ist zu besseren Übersicht eine graphische Darstellung der Lumineszenzspektren von $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_xU_{1-x}O_6$ bei 77 K in vereinfachter Form gezeichnet. In der folgenden Legende ist eine Zuordnung zu den in Tabelle 19 mit x(y) bezeichneten Übergängen und den graphischen Symbolen in Bild 12 vorgenommen:

1(o) ▲	2(1) ✦	8(o) ▲	4(2) ■
2(o) ●	6(o) ●	5(1) ○	8(1) ▼
1(1) ✖	1(2) ◘	6(1) ◆	5(2) ▮
3(o) ■	7(o) ■	9(o) ✖	6(2) ✦/●
4(o) ▼	3(1) ▮	1(3) ●	1(4) ◆
5(o) ●	4(1) ▼	7(1)/3(2) ✦	

Die Daten aus den Reflexionsspektren sowie aus den Anregungsspektren sind in die Darstellung in Bild 12 mit aufgenommen.

Tabelle 19

Photolumineszenzspektren von $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_xU_{1-x}O_6$ bei etwa 1o K, Bandenlagen in cm^{-1}
Anregungsenergie ν_A = 2o5oo cm^{-1}, S_{norm}-Werte mit $1o^6$ multipliziert, korrigierte Spektren

x	1(o)	2(o)	1(1)	3(o)	4(o)	5(o)	2(1)	6(o)	1(2)	7(o)	3(1)	4(1)
o.o	-	-	-	-	-	-	-	17585	-	17255	-	-
o.1	-	-	-	-	-	-	-	17585	-	1726o	-	-
o.25	-	-	-	-	-	1769o	-	1759o	-	1728o	-	-
o.4	-	-	-	-	-	1771o	-	17595s	-	-	-	1713o
o.5	-	-	-	-	-	1773o	-	176o5s	1749os	-	1721o	1717o
o.6	-	-	-	1795o	-	17775	-	17625s	175oos	-	1725o	172oo
o.75	-	-	-	18o2o	1796o	17755	-	-	17515s	-	17315	1725o
o.9	-	-	-	18o8o	-	178o5	-	-	17525	-	1737o	-
o.95	1893os	1852os	18255s	-	18o9o	-	1779o	-	1755o	-	1741o	1734o
o.99	1894os	1853os	18265s	1814o	18o95	1787o	1778o	-	1756o	-	1745o	1736o

x	8(o)	5(1)	6(1)	9(o)	1(3)	7(1)/3(2)	4(2)	8(1)	5(2)	6(2)	1(4)	S_{norm}
o.o	17o7os	-	16895s	16785s	-	1656os	-	16335s	-	162oos	-	4o
o.1	17o8os	17ooos	169o5s	-	-	16575s	-	16335s	-	1621os	-	4o
o.25	17o85s	17o2os	-	-	-	-	-	1635os	-	-	-	4o
o.4	17o9o	17o3o	-	16835s	-	166o5s	-	16365s	-	1622os	-	2o
o.5	-	17o35s	-	16835s	-	-	-	1638os	-	16225s	-	15
o.6	-	17o5os	-	-	1676os	-	1654os	16375s	-	1624os	-	15
o.75	-	17o7os	-	-	16775s	-	1656os	-	16325s	-	161oos	2o
o.9	-	17o9os	-	-	168oos	-	16575s	-	16345s	-	1612os	25
o.95	-	17115s	-	-	1685os	16775s	16585s	-	1635os	1628os	1613os	4o
o.99	-	1712os	-	-	16865s	1679os	1659os	-	-	1629os	-	14o

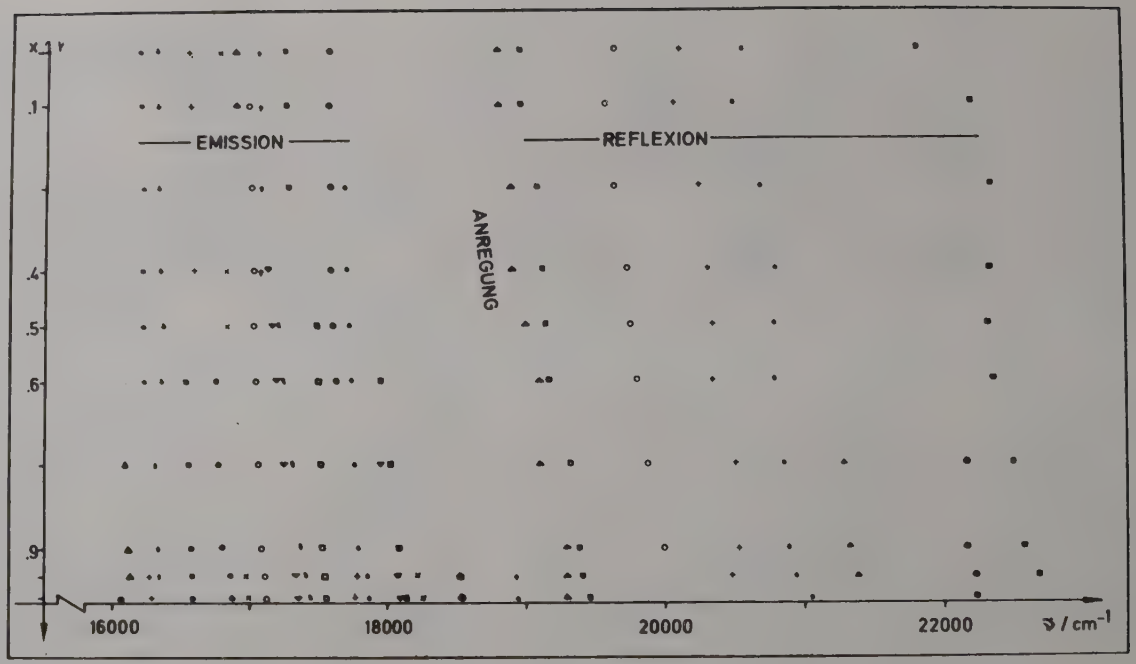


Bild 12

Übersichtsdiagramm für die Bandenlagen von $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_xU_{1-x}O_6$:
Photolumineszenz (korrigiert), Anregung und diffuse Reflexion

Bei genauer Betrachtung wird ersichtlich, daß in den Photolumineszenzspektren mehrfach Energiedifferenzen von etwa 7oo cm^{-1} zwischen benachbarten Banden auftreten.

Bei vermehrtem Einbau von Wolfram kann innerhalb der Mischkristallreihe eine Verschiebung der Übergänge zu Werten höherer Energie beobachtet werden. Aus Tabelle 19 in Zusammenhang mit Bild 12 geht auch hervor, daß ausgehend von den beiden Verbindungen mit x = o und x = o.99 (K-Formen) eine jeweils getrennte Betrachtung der Meßdaten vorgenommen werden muß. Es gibt zwar Überlagerungen von Banden im Bereich um x = o.5 (die die Auswertung erschweren und die Bestimmung der genauen Lage der Übergänge verhindern), aber es wird keine Emission beobachtet, die sowohl $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ als auch dem Mischkristall mit x = o.99 gemeinsam ist.

Die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Banden zueinander und innerhalb der Mischkristallreihe sind aus Bild 13 zu entnehmen. Beim Übergang von kleinen zu großen x treten zusätzliche Übergänge auf, bzw. ein Zuwachs der Intensität bereits vorhandener ist zu erkennen.

Im Vergleich mit den S_{norm}-Werten der Raumtemperaturspektren liegen für Messungen bei lo K kleinere Werte vor, die keine ausgeprägte Abhängigkeit von x aufweisen. Außerdem liegt das Maximum der Lumineszenzintensität im Bereich um x = o.5, (bei Raumtemperaturspektren lag dieses Maximum bei großen x).

In Bild 13 ebenfalls mit aufgenommen sind die H-Phasen mit x = o.95 und x = o.99. Eine Strukturierung des Spektrums ist erkennbar und auswertbar. Einige Übergänge (2(o), 1(1) und 3(o) aus Tabelle 19) stammen jedoch von der K-Form. Dies erklärt sich daraus, daß beide H-Formen geringfügig mit der K-Form verunreinigt sind (siehe 4.2). Die genannten Banden sind in Tabelle 2o weggelassen. Dort sind die Daten aus den Photolumineszenzspektren der H-Formen bei Tieftemperatur zusammengestellt.

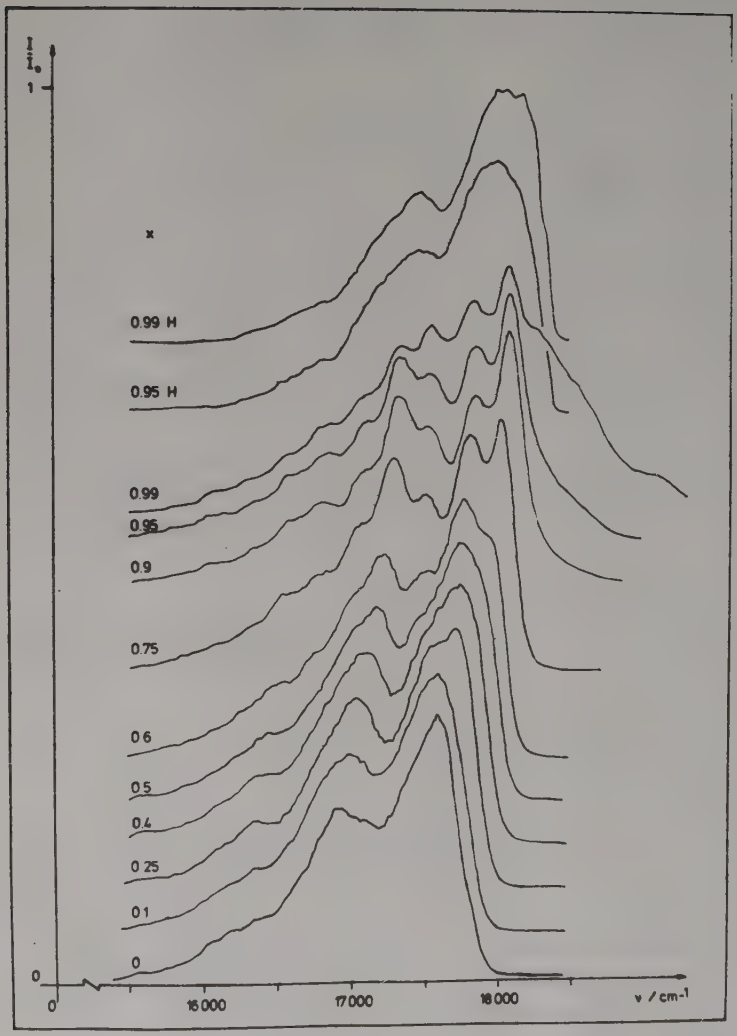


Bild 13

Photolumineszenzspektren von $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_xU_{1-x}O_6$ bei etwa 10 K (K-Formen und H-Formen für x = 0.99 und x = 0.95)

Tabelle 2o

Photolumineszenzspektren von $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_{o.95}U_{o.o5}O_6$ und $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_{o.99}U_{o.o1}O_6$ - H-Form bei etwa lo K, Bandenlagen ν_E in cm^{-1}, Anregungsenergie ν_A = 2o5oo cm^{-1}, Spektren korrigiert, S_{norm}-Werte mit lo^6 multipliziert

x	ν_E						S_{norm}
o.95	18145s	18o2o	1793os	1749o	17o5os	16825s	4o
o.99	1817os	18o2o	1795os	17495	17o55s	1684os	14o

Beim Vergleich der Bandenlagen in den Tabellen 19 und 2o und bei Betrachtung von Bild 13 zeigen die H-Formen Werte, die insgesamt bei geringeren Energien liegen als die der entsprechenden K-Formen. Der Versuch, eine Schwingungsfeinstruktur wie dort zuzuordnen führt zu deutliche geringeren Differenzen (etwa 66o cm^{-1} statt 7oo cm^{-1}).

4.5.2.4 Abklingzeiten

Bei Messungen der Abklingzeiten wird für die Mischkristalle der Reihe $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_xU_{1-x}O_6$ (kubische HT-Formen und zwei H-Formen - die Messungen erfolgten bei lo K) in keinem Fall ein einfacher Lumineszenzprozeß beobachtet. Die graphische Darstellung der Abklingkurven ergibt nach der Logarithmierung nie eine Gerade. Bei genauer Betrachtung ist dem jeweils zu beobachtenden langsamen Lumineszenzvorgang mit etwa 25o µsec (bei den HT-Formen) ein schnellerer mit ca. 25 µsec überlagert. Auffallend ist außerdem, daß für die hexagonalen Phasen deutlich kürzere Zeiten resultieren, auch wenn die Fehlerschranke nicht zu niedrig angesetzt werden darf. In Tabelle 21 sind die Werte für die Abklingzeiten angegeben, gegen die der langsamere Lumineszenzprozeß konvergiert.

Tabelle 21

Abklingzeiten für $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_xU_{1-x}O_6$ bei etwa lo K, K-Formen und H-Formen für x = o.95 und x = o.99, Anregungsenergie ν_A = 28818 cm^{-1} (Stickstofflaser), registriert wurde das Signal, das von der energiearmen Flanke der intensivsten Lumineszenzbande stammt, Werte in µsec

x	τ (K)	τ (H)
o.o	21o	
o.1	15o	
o.25	19o	
o.4	2oo	
o.5	26o	
o.6	29o	
o.75	28o	
o.9	36o	
o.95	33o	3o
o.99	27o	5o

Toleranz etwa ± 5o µsec (K), ± 25 µsec (H)

In Bild 14 sind die Lumineszenzabklingkurven für die beiden Verbindungen $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_{o.75}U_{o.25}O_6$ und $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_{o.9}U_{o.1}O_6$ graphisch dargestellt.

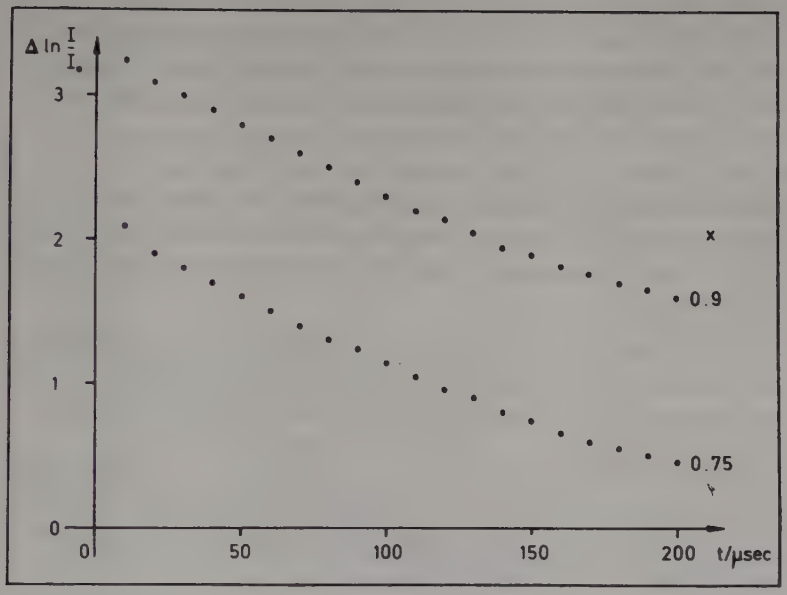


Bild 14

Abklingkurven der Photolumineszenz für $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_{0.9}U_{0.1}O_6$ und $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_{0.75}U_{0.25}O_6$ bei etwa lo K, K-Formen, Anregungsenergie ν_A = 28818 cm^{-1} (Stickstofflaser)

4.5.3 Diskussion der Meßergebnisse

Bei visueller Betrachtung der Lumineszenz aller Mischkristalle der Reihe $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_xU_{1-x}O_6$ ist die Farbe der Lumineszenzemission als orange zu bezeichnen. Das gilt für Raum- und Tieftemperatur.

Das ist insofern erstaunlich, als auch nach den Angaben von J. Th. W. de HAIR [52] U^{6+} in geordneten Perowskiten A_2BMO_6:U sowohl mit regulär als auch verzerrt oktaedrischer Umgebung

grüne Lumineszenz zeigt.

Bei Betrachtung der Bandenlagen gehören die untersuchten Verbindungen damit zu einer begrenzten Anzahl von U^{6+} enthaltenden Luminophoren, die vergleichsweise energiearme Emission zeigen. So weisen zum Beispiel urandotiertes $LiSbO_3$ und $NaSbO_3$ rote Lumineszenz und damit ähnliche Eigenschaften auf [53]. Solche Verbindungen besitzen jedoch keine Perowskitstruktur. (Die genannten Beispiele kristallisieren in Strukturtypen, die sich von der Korundstruktur ableiten lassen).

Das wirft die Frage nach der Ursache für die Verschiedenheit der Lumineszenzfarben in U^{6+} enthaltenden Festkörpern auf. (die folgenden Ausführungen sind beschränkt auf Verbindungen $A_2B^{2+}M^{6+}O_6$ mit B^{2+} = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Mg^{2+} und Ba^{2+} [52] sowie M^{6+} = W^{6+} bzw. U^{6+} und auf die untersuchte Reihe mit der Zusammensetzung $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_xU_{1-x}O_6$ soweit sie Uran enthält). Eine Modellbetrachtung, die das Problem zunächst qualitativ beschreibt, geht von folgenden Annäherungen aus:

1) Die erste Koordinationssphäre des Urans (gebildet durch die 6fache Koordination mit Sauerstoff) beeinflußt im wesentlichen die schwingungsspektroskopischen Eigenschaften der UO_6-Oktaeder;
2) Die energetische Lage der Terme im $5f^0$-System des Urans ist nur wenig abhängig von der unmittelbaren Umgebung des U^{6+}. Das ist streng nicht richtig, wie die Auswirkungen der Anisotropie der UO_6-Oktaeder auf die Reflexionsspektren in 4.3 zeigen. Die durch die Unregelmäßigkeit der genannten Polyeder verursachte Termaufspaltung unterliegt aber innerhalb der untersuchten Mischkristallreihe nur geringfügiger Änderung. Die Verbindungen $Ba_2B^{2+}M^{6+}O_6$:U [52] zeigen keine Anisotropie der MO_6- (bzw. UO_6-)Oktaeder. Demzufolge tritt keine dadurch bedingte Termaufspaltung ein. (Zur Beschreibung der Elektronenübergänge ist das MO-Diagramm nach Bild 7 ausreichend).

3) Da das Uran^{6+} mit der Elektronenkonfiguration $5f^0$ nur über die Verschiebung von Ladung elektronische Energie absorbieren oder emittieren kann, wird für den Vorgang der Energieaufnahme ein reduktiver charge transfer angenommen.

Zur Beurteilung der Auswirkungen des B^{2+}-Kations auf das Uran (bzw. dessen spektroskopische Eigenschaften) müssen mindestens drei Parameter herangezogen werden:

1) Die Elektronegativität EN des B^{2+}-Kations;
2) Die größe dieses Kations ($r_{B^{2+}}$);
3) Der Abstand des Kations zum Uran.

Wenn durch geeignete Wahl von Vergleichsverbindungen dafür gesorgt ist, daß obiger Punkt 3) nur noch von der Kationengröße abhängt, ($Ba_2B^{2+}W_{0.95}U_{0.05}O_6$ - nur B^{2+} variabel), kann er entfallen, da die Kationengröße in Punkt 2) bereits berücksichtigt ist. Mit dieser vereinfachten Modellvorstellung sollten sich Voraussagen machen lassen, die experimentell nachprüfbar sind:

Der Ersatz des B^{2+}-Kations durch ein solches mit höherer Elektronegativität EN führt bei sonst gleichen Parametern infolge schlechterer Elektronendonoreigenschaften von B^{2+} zu einer Erschwerung der Ladungsübertragung auf das Uran. Die Emissionsbande einer solchermaßen veränderten Verbindung ist (wie die Anregung) kürzerwellig verschoben.

Der Ersatz eines B^{2+}-Kations durch ein anderes mit vergrößertem Radius $r_{B^{2+}}$ muß bei sonst gleichen Bedingungen eine Erleichterung des charge transfer ($O \longrightarrow U$) mit sich bringen. Die Elektronendichte in der Umgebung des Urans wird erhöht. Die Energie der Terme sinkt ab, und die Lage der Lumineszenzbande ist (wie die der Absorptionsbanden) längerwellig verschoben. Eine qualitative Überprüfung der einfachen Modellbetrachtung läßt sich anhand der Tabelle 22 vornehmen.

Tabelle 22

Lumineszenzmaxima ν_E für $Ba_2B^{2+}W_{0.95}U_{0.05}O_6$ in cm^{-1} bei etwa 4 K [52], $r_{B^{2+}}$ in Å, Elektronegativitäten EN nach ALLRED-ROCHOW [54], Differenzen bezogen auf W mit $EN_W = 1.40$

B^{2+}	ν_E	$r_{B^{2+}}$	EN	ΔEN
Ca^{2+}	19723	1.00	1.04	-0.36
Sr^{2+}	19531	1.18	0.99	-0.41
Mg^{2+}	19455	0.72	1.23	-0.17
Ba^{2+}	19084	1.35	0.97	-0.43

Aus Tabelle 22 ist ersichtlich, daß bei vergleichbarer Elektronegativität von Ca^{2+}, Sr^{2+} und Ba^{2+} mit steigendem Radius von B^{2+} die Lage des Lumineszenzmaximums längerwellig verschoben wird, der charge transfer demzufolge erleichtert ist.

Dieser Sachverhalt ist sogar quantitativ erfaßbar, wenn der funktionale Zusammenhang zwischen dem Emissionsmaximum ν_E, $r_{B^{2+}}$ und der in Tabelle 22 angegebenen Elektronegativitätsdifferenz ΔEN für die genannten Verbindungen nach einer Vielzahl von Versuchen nach (6) angesetzt wird:

$$(6) \quad F_{theor} = r_{B^{2+}} + 2\,|\Delta EN| = f(\nu_E)$$

Bild 15 zeigt die graphische Darstellung der theoretischen Funktion. Für $B^{2+} = Cd^{2+}$ und Zn^{2+}, (die analoge Verbindungen $Ba_2B^{2+}W_{0.95}U_{0.05}O_6$ bilden) ergeben sich starke Abweichungen, sodaß sie in die Darstellung nicht mit aufgenommen wurden. Dies zeigt die Grenzen des einfachen Modells. Für d^{10}-Ionen

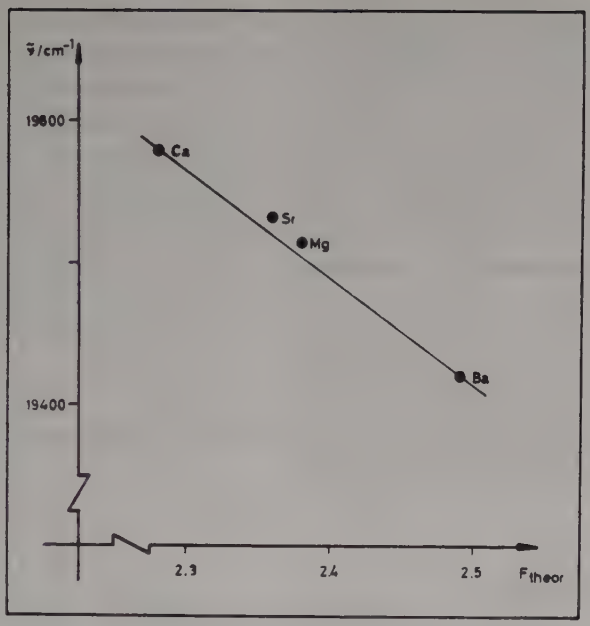


Bild 15

Emissionsfrequenzen (Photolumineszenz) ν_E in cm^{-1} für Verbindungen $Ba_2B^{2+}W_{0.95}U_{0.05}O_6$ mit $B^{2+} = Ca^{2+}$, Sr^{2+}, Mg^{2+} und Ba^{2+} bei etwa 4 K [52] aufgetragen gegen F_{theor}

muß offenbar eine weitere Störgröße hinsichtlich der Elektronenkonfiguration eingerechnet werden. Hierfür konnte trotz zahlreicher Versuche kein einfacher mathematischer Zusammenhang erarbeitet werden.

Ähnlich starke Abweichungen ergeben sich auch bei Betrachtung von $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_xU_{1-x}O_6$. (Die Ladungsübertragung ist jeweils leichter möglich, als nach dem einfachen Modell zu erwarten ist).

Mit $\Delta EN = -0.39$ [54] und $r_{B^{3+}} = 0.938$ Å für das Gadolinium sollte für $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_{0.95}U_{0.05}O_6$ der Wert für das Maximum der Emission $\nu_E = 18930\ cm^{-1}$ (siehe Tabelle 19) den für Ca^{2+} in Tabelle 22 angegebenen Wert ($\nu_E = 19723\ cm^{-1}$) übertreffen. Da jedoch andere Verhältnisse als in $Ba_2B^{2+}M^{6+}O_6$:U vorliegen tritt langwellige Verschiebung ein, die vor allem auf der Einführung von Kationenfehlstellen in das Gitter beruht.

Dadurch, daß gegenüber $Ba_2B^{2+}M^{6+}O_6$:U nur 2/3 B^{3+} vorhanden sind, fehlen 1/3 der dem Uran benachbarten Kationen. Bei Abwesenheit jeglicher Elektronenakzeptoreigenschaften in solchen Positionen verfügt das U^{6+} viel leichter über die Bindungselektronen des einseitig gebundenen Sauerstoffs, was wiederum die Ladungsverschiebung bei Anregung erleichtert. Demzufolge ist auch die Lage der intensivsten Lumineszenzbande längerwellig verschoben.

4.5.3.1 Bandenzuordnung

Aus Tabelle 19 in Zusammenhang mit Bild 12 geht hervor, daß ausgehend von der reinen Uranverbindung bzw. vom Mischkristall mit x = 0.99 in der Reihe $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_xU_{1-x}O_6$ Lumineszenzbanden (unterschiedlicher Energie) mit jeweils bis zu 4 benachbarten Banden auftreten können, die um etwa gleiche Energiebeträge verschoben sind.

Beispiel aus Tabelle 19:

1(0)	$18930\ cm^{-1}$	Differenz
1(1)	$18225\ cm^{-1}$	$705\ cm^{-1}$
1(2)	$17550\ cm^{-1}$	$675\ cm^{-1}$
1(3)	$16850\ cm^{-1}$	$700\ cm^{-1}$
1(4)	$16130\ cm^{-1}$	$720\ cm^{-1}$

Insgesamt sind 52 solcher Differenzen mit Werten von $635\ cm^{-1}$ bis $770\ cm^{-1}$ bei einem Mittelwert von $706\ cm^{-1}$ aus Tabelle 19 berechenbar. (Die meisten Differenzen liegen zwischen $690\ cm^{-1}$

und 720 cm^{-1}. Stärkere Abweichungen sind selten und treten immer dann auf, wenn die Einzelbanden infolge Überlagerung schlecht auswertbar sind). Aufgrund der guten Übereinstimmung der Frequenzlage wird eine Kopplung der Lumineszenzbanden mit der $\nu_1^I(U)$ angenommen.

Wenn bei der Zuordnung davon ausgegangen wird, daß nur Kopplungen der Einzelbanden in Emission mit der symmetrischen Valenzschwingung $\nu_1^I(U)$ auftreten, so sind dafür zwei verschiedene Erklärungen möglich, die in Bild 16 skizziert sind.

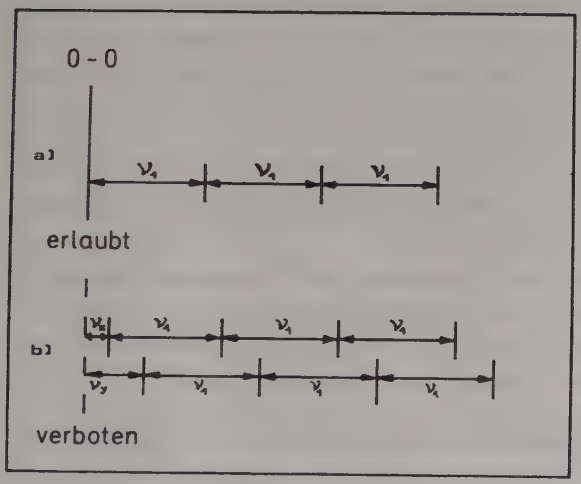


Bild 16

Kopplungen von Schwingungen mit dem o-o-Übergang, idealisiert für Oktaeder der Symmetrie O_h

Fall a) zeigt die Mehrfachkopplung mit der symmetrischen Valenzschwingung. Der o-o-Übergang kann bei oktaedrischer Symmetrie der UO_6-Gruppierung auftreten. Wenn diese Möglichkeit für $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_xU_{1-x}O_6$ zutrifft, dann sind mehrere Lumineszenzzentren zu postulieren (siehe Tabelle 19), wobei es Zentren gibt, die für Verbindungen mit hohen Urangehalten charakteristisch sind. Diese existieren in $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ und nehmen in ihrer Konzentration bei vermehrtem Einbau von Wolfram ab. Ausgehend von $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_{0.99}U_{0.01}O_6$ liegen andere Zentren vor (o-o-Übergang energiereicher), die ihrerseits mit steigendem Urangehalt in der Konzentration abnehmen. Im Bereich um x = 0.5 sind beide Arten von Zentren beobachtbar. Eine Vermischung oder Angleichung der Eigenschaften findet nicht statt.

Möglichkeit b) zeigt ebenfalls eine mehrfache Kopplung mit der symmetrischen Valenzschwingung $\nu_1^I(U)$. Der o-o-Übergang ist verboten, sofern die UO_6-Gruppierung ein Inversionszentrum enthält. Es tritt zunächst Kopplung mit niederenergetischen Schwingungen (ν_6, ν_4, ν_3) ein. Auch in diesem Fall ist aufgrund der Vielzahl der beobachteten Banden mehr als ein o-o-Übergang anzunehmen. Das bedeutet, daß auch für Möglichkeit b) mehrere Lumineszenzzentren vorliegen.

Ein b) entsprechendes Kopplungsschema wurde beispielsweise an Ba_2MgWO_6 (mit 0.1 Mol-% Uran dotiert) von K. C. BLEIJENBERG [55] zur Zuordnung verwendet. Dabei sind zwei o-o-Übergänge beobachtbar. Eine formale Übertragung des Vorgehens von BLEIJENBERG auf die vorliegende Reihe ist möglich. Einige Banden im kurzwelligen Bereich können allerdings nicht zugeordnet werden. Möglicherweise (siehe das Beispiel in Tabelle 23) handelt es sich hierbei um weitere o-o-Übergänge, die aufgrund geringer Intensität nach Kopplung mit entsprechenden Schwingungen im längerwelligen Teil des Spektrums von anderen Banden verdeckt sind.

Ein Zuordnungsversuch nach Fall b) ist in Tabelle 23 angegeben. Zum Teil treten beachtliche Abweichungen zu den Frequenzen auf, die aus IR-, FIR- und Ramanspektren ermittelt wurden (siehe Tabelle 13). Für $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_{0.99}U_{0.01}O_6$ sollten folgende Werte beobachtet werden:

Tabelle 23

Zuordnung der Schwingungsfeinstruktur des Photolumineszenzspektrums von $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_{o.99}U_{o.o1}O_6$ nach Fall b), Differenzen und Bandenlagen ν_E in cm^{-1}

ν_E	Differenzen und Zuordnung								
18940	?								
18530	oo								
18265	oo +	265	ν_6						
18140		390	ν_4	o1 +	125	T			
18095		435	?		170	T	o2 +	45	T
17870		660	ν_3		395	ν_4		270	ν_6
17780		750	ν_1		485	?		360	ν_4
17560		970	$\nu_1 + \nu_6$		705	ν_1		580	ν_3
17450		1080	$\nu_1 + \nu_4$		815	$\nu_1 + T$		690	ν_1
17360		1170	$\nu_1 + \nu_3$		905	$\nu_1 + T$		780	$\nu_1 + T$
17120		1410	$2\nu_1$		1145	?		1020	$\nu_1 + \nu_6$
16865		1665	$2\nu_1 + \nu_6$		1400	$2\nu_1$		1275	$\nu_1 + \nu_3$
16790		1740	$2\nu_1 + \nu_4$		1475	$2\nu_1 + T$		1350	$2\nu_1$
16590		1940	?		1675	$2\nu_1 + \nu_6$		1550	$2\nu_1 + T$
16290		2240	$3\nu_1$		1975	?		1850	$2\nu_1 + \nu_3$

ν_1 = 760 cm^{-1} (übernommen von der Verbindung mit x = o.9),
ν_4 = 325 cm^{-1},
ν_3 = 640 cm^{-1}.

Für den Fall a) einer ausschließlichen Kopplung der Lumineszenzübergänge mit der symmetrischen Valenzschwingung (nach Tabelle 19) sprechen Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der Emissionsspektren [+].

[+] Diese Untersuchungen wurden vor allem deshalb durchgeführt, um festzustellen bei welcher Temperatur die Schwingungsfeinstruktur vollständig aufgelöst ist. Das ist selbst bei 77 K noch nicht der Fall.

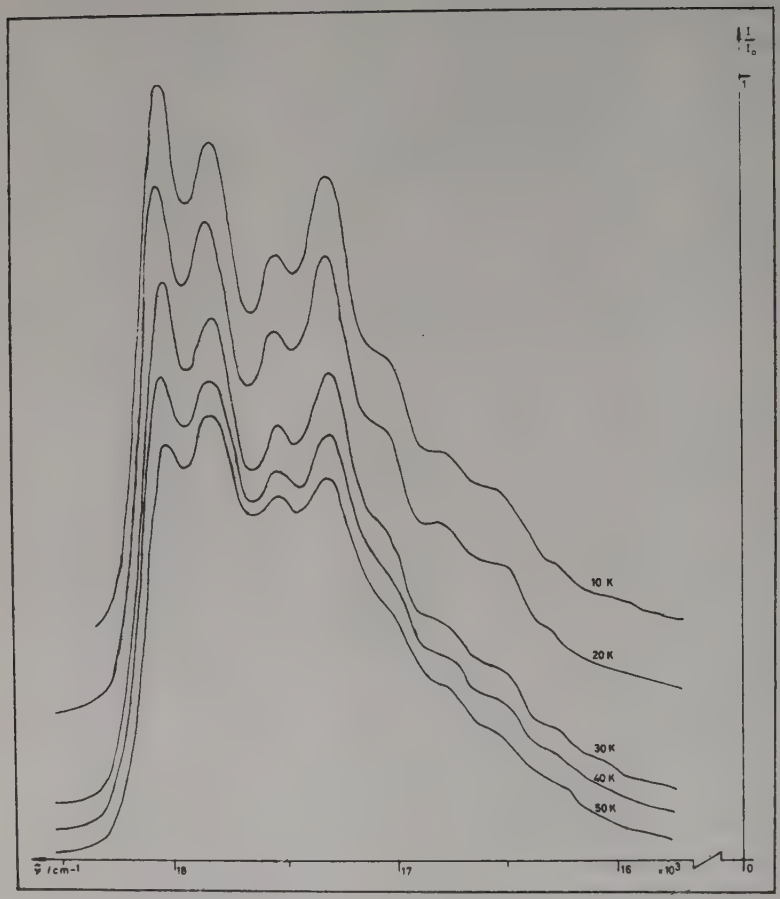


Bild 17

Temperaturabhängigkeit des Photolumineszenzspektrums von $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_{0.75}U_{0.25}O_6$, Bandenlagen in cm^{-1}, relative Intensitäten, Spektren nicht korrigiert.

Aus Bild 17 geht hervor, daß bei 5o K und darunter alle Banden, die in Tabelle 19 angegeben sind, deutlich erkennbar und voneinander getrennt auftreten.

Weiterhin zeigt sich, daß die (in Tabelle 19) mit 3(o) bezeichnete Bande (18o2o cm^{-1}) bei Abnahme der Temperatur in ihrer Intensität zunimmt. In gleicher Weise gilt dies für den Übergang 3(1) (mit 17315 cm^{-1}), der mit 3(o) über die $\nu_1^I(U)$ verknüpft ist. (Der Differenzwert beträgt hier 7o5 cm^{-1}). Die Banden, die zwischen den beiden genannten gelegen sind, erfahren nur eine absolute Zunahme ihrer Intensität. Das ist jedoch ein Effekt, der lediglich von der Verringerung der Lumineszenzlöschung bei Absenken der Temperatur herrührt. Dies geht auch aus einem Vergleich der Tieftemperatur- mit den Raumtemperaturspektren hervor. (Siehe dazu die S_{norm}-Werte in den Tabellen 17 und 19).

In ähnlicher Weise wie die Verbindung mit x = o.75 verhält sich auch der wolframreichere Mischkristall $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_{o.9}U_{o.1}O_6$ bei Messungen der Temperaturabhängigkeit der Photolumineszenz. Deutliche Strukturierung tritt erst unterhalb 77 K auf. Die mit 3(o) bezeichnete Bande und der korrespondierende Übergang 3(1) nehmen in ihrer Intensität (relativ zu den anderen) stark zu.

Eine endgültige Entscheidung darüber, welche Art der Kopplung (Fall a) oder b) in Bild 16) in den Photolumineszenzspektren von $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_xU_{1-x}O_6$ vorliegt, kann nicht getroffen werden.

Nach der Beschreibung der Schwingungsfeinstruktur bei tiefen Temperaturen muß noch ein weiterer Punkt erörtert werden. Wie in 4.4 dargelegt, geht innerhalb des Systems $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_xU_{1-x}O_6$ aus der Analyse der Schwingungsspektren die Existenz mindestens zweier verschiedener UO_6-Oktaedersorten I und II hervor. Diese unterscheiden sich in ihren Schwingungsfrequenzen. Demzufolge war erwartet worden, daß eine Kopplung des Elektronenübergangs in Emission mit zwei verschiedenen Frequenzen erfolgt.

Es kann lediglich vermutet werden, daß aufgrund der Häufigkeit des Vorkommens der beiden Oktaedersorten I und II (II tritt ver-

gleichsweise selten auf) nur Übergänge beobachtbar sind, die mit der ν_1^I koppeln.

4.5.3.2 MO-Diagramm

Von K. C. BLEIJENBERG [55] wurde vorgeschlagen das Termschema des UF_6 zur Interpretation der spektroskopischen Eigenschaften von Verbindungen $Ba_2B^{2+}M^{6+}O_6$ mit 1 bis 5 Mol-% U^{6+} als M^{6+} zu verwenden. In Bild 18 ist eine Gegenüberstellung berechneter Termschemata (linke Seite) und der experimentell an $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ ermittelten Werte (rechte Seite) graphisch dargestellt. (Diese Werte stammen aus Messungen der diffusen Reflexionsspektren mit Hilfe des DMR 21 in Verbindung mit dem Reflexionsansatz ZR 21 bzw. des PMQ II Photometersystems mit dem Reflexionsansatz RA 3 - alle ZEISS).

Die (auf der rechten Seite) in Bild 18 vorgestellten Termschemata basieren auf experimentellen Daten von UF_6, die von R. RIANDA, R. P. FRUEHOLZ und A. KUPPERMANN [59] sowie von W. B. LEWIS, L. B. ASPREY, L. H. JONES, R. S. McDOWELL, S. W. RABIDEAU, A. H. ZELTMANN und R. T. PAINE [6o] gemessen wurden. Die experimentellen Werte (aus Absorptions- und Photolumineszenzspektren) dienten D. D. KOELLING, D. E. ELLIS und R. J. BARTLETT [57] zu einer quantenmechanischen Rechnung DVM 1, bzw. M. BORING und J. H. WOOD [58] zu einer ebensolchen (RXα-SO') zur Berechnung theoretischer Termenergiewerte des UF_6.

Eine grundsätzliche Übereinstimmung der berechneten mit den an $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ experimentell ermittelten Daten ist erkennbar. Damit verhält sich U^{6+} in oxidischer Umgebung ähnlich wie in UF_6. (Das zeigt auch der direkte Vergleich mit den elektronenspektroskopischen Untersuchungen von W. B. LEWIS et al. [6o] an UF_6).

Im Bereich der A_{2u}-Orbitale tritt eine mehrfache Aufspaltung für $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ ein, die in den berechneten Termen nicht

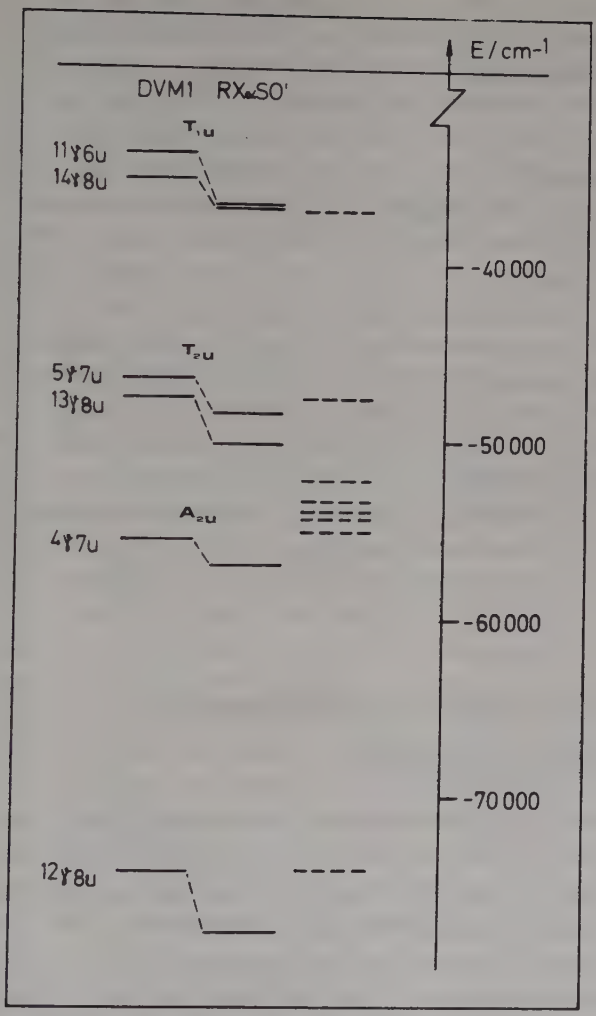


Bild 18

Relative Termenergien von UF_6 berechnet nach der DVM 1 Methode (D. D. KOELLING et al.[57]) bzw. nach der RXα-SO' Methode (M. BORING et al.[58]) im Vergleich mit relativen Termenergien von $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$, Werte in cm^{-1}

vorliegt. Diese experimentell in der gesamten Reihe vorgefundene Termaufspaltung ist bereits in 4.3 mit Hilfe des JØRGENSEN' schen Konzepts der anisotropen Komplexe (Bild 8) begründet worden. UF_6 besteht aus isotropen Molekülen, sodaß die quantenmechanische Rechnung für das A_{2u}-Orbital keine Aufspaltung liefern kann. Für eine genauere Beschreibung der Elektronenterme in $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_xU_{1-x}O_6$ müßte das MO-Schema nach Bild 8 in das umfassende Termdiagramm nach Bild 18 integriert werden.

Mit $12_{\gamma 8u}$ als letztem besetzten Term erfolgt die Anregung im Termsystem des U^{6+} unter Verwendung der A_{2u}-Orbitale. Diese stellen auch die Ausgangsterme für die Photolumineszenz dar. (Die Energiewerte im Bereich des π-charge transfer und bei der Photolumineszenz von $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_xU_{1-x}O_6$ liegen vergleichsweise niedrig, sodaß dafür keine tiefer liegenden Orbitale in Betracht kommen als das $12_{\gamma 8u}$-Orbital. Die Anregungsenergien für das unterhalb $12_{\gamma 8u}$ gelegene $11_{\gamma 8g}$-Orbital beispielsweise liegen oberhalb 26ooo cm^{-1}).

4.5.3.3 Vergleich der Anregungs-, Photolumineszenz- und diffusen Reflexionsspektren

Der Vergleich der Lage der Maxima der Raumtemperaturanregungsspektren mit den Reflexionsspektren zeigt einen fast parallelen Gang (siehe Tabellen 12 und 18). Die Anregungsspektren sind dabei um loo cm^{-1} bis 2oo cm^{-1} langwellig verschoben.

Die energetische Lücke zwischen den Anregungsmaxima und der energiereichsten Emissionsbande (125o cm^{-1} bei $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ und 35o cm^{-1} bei $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_{o.99}U_{o.o1}O_6$) ist (bezogen auf die letztere Verbindung) nicht sehr groß, sodaß die energiereichste Lumineszenzbande dem o-o-Übergang zugeordnet werden kann. Die vergleichsweise große Energielücke für $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ widerspricht dem nicht. Hier liegen infolge hoher Urankonzentra-

tion ganz andere Verhältnisse vor. Bei solch hohen Gehalten an aktiven Zentren, wie sie in $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ vorliegen ist mit Reabsorption zu rechnen, die bis zum völligen Verschwinden von energiereichen Emissionsbanden führen kann (und das auch bei tiefen Temperaturen).

Aus Intensitätsbetrachtungen der Photolumineszenzspektren (siehe Bild 13) folgt, daß die Verschiebung der Potentialtöpfe des Grund- bzw. des ersten angeregten Zustandes nicht allzu groß sein kann. Mit Ausnahme der Verbindungen mit x = o.95 und x = o.99 zeigen alle Mischkristalle der Reihe $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_xU_{1-x}O_6$ und die nur Uran enthaltende Verbindung maximale Intensität für die energiereichste Lumineszenzbande. (bei starker Verschiebung der Potentiale von Grund- und erstem angeregten Zustand müßte nach dem FRANK-CONDON-Prinzip der intensivste Übergang zu längerwelligen Banden verschoben sein).

Für die symmetrische Valenzschwingung des ersten angeregten Zustandes ν_1^* sind nach Untersuchungen von J. T. BELL und R. E. BIGGERS [61] an Uranylverbindungen Werte bestimmt worden, die um etwa 15 % unter den Werten für die ν_1 des Grundzustandes liegen. In Anwendung auf die Reihe $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_xU_{1-x}O_6$ ergäbe sich damit (für große x) mit ν_1 = 76o cm^{-1} eine Schwingungsfrequenz ν_1^* = 65o cm^{-1} für den ersten angeregten Zustand. Dieser Wert korrespondiert gut mit den Differenzen, die in den Reflexionsspektren zwischen den Banden mit der Nummer 1 und 2 (bzw. 2 und 3) auftreten (siehe Tabelle 12). Diese Differenzen liegen bei 66o cm^{-1}.

J. Th. W. de HAIR und G. BLASSE postulieren für urandotierte Verbindungen $Ba_2B^{2+}W^{6+}O_6$ ein Paritätsverbot des Elektronenübergangs. Dieses wird aus einer definierten Temperaturabhängigkeit der Abklingzeit τ abgeleitet [62]. Möglicherweise trifft das genannte Paritätsverbot auch auf die vorliegende Reihe zu. Die gemessenen Werte für $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_{o.75}U_{o.25}O_6$ und $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_{o.9}U_{o.1}O_6$ weisen bei 3oo K Abklingzeiten von etwa τ = 1 µsec auf und sind damit kürzer als die bei lo K ermittelten. Ein vollständiger Verlauf der Temperaturabhängigkeit der Abkling-

zeiten wurde jedoch nicht bestimmt. Deshalb kann das genannte Paritätsverbot für $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_xU_{1-x}O_6$ nur vermutet werden.

Die Größenordnung der Abklingzeiten der Reihe läßt den Schluß zu, daß es sich bei dem beobachteten Lumineszenzprozeß um einen spinverbotenen Vorgang handelt. Die Photolumineszenz ist demzufolge als Phosphoreszenz zu charakterisieren.

5 Die Reihe $Ba_2MgTe_xU_{1-x}O_6$

Die reine Uran- bzw. Tellurverbindung dieser Reihe wurde erstmals von A. W. SLEIGHT und R. WARD dargestellt [63) 64)]. Spätere Arbeiten von S. KEMMLER-SACK und I. SEEMANN [38)] bzw. von H. J. SCHITTENHELM [65)] ergaben ähnliche Gitterkonstanten für Ba_2MgUO_6 bzw. für Ba_2MgTeO_6. Eine Übersicht gibt Tabelle 24.

Tabelle 24

Gitterkonstanten a (Å) für Ba_2MgUO_6 und Ba_2MgTeO_6, kubisch

	a	a	a (diese Arbeit)
Ba_2MgUO_6	8.38_1 [63)]	8.38_0 [38)]	8.38_1
Ba_2MgTeO_6	8.1_3 [64)]	$8.1o_6$ [65)]	8.12_8

Die Zählrohraufnahmen zeigen das für 1:1 geordnete, kubische Perowskite charakteristische Interferenzmuster. Es tritt deutliche $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung ab dem 22o-Reflex auf. Die reine Uranverbindung Ba_2MgUO_6 ist nach älteren Literaturangaben immer geringfügig mit $BaUO_4$ verunreinigt. Für die ersten Darstellungsversuche kann dies bestätigt werden. Inzwischen ist es möglich geworden, auch Ba_2MgUO_6 rein darzustellen [66)].

Die Farbe des Ba_2MgUO_6 wird übereinstimmend als gelborange beschrieben [63) 38)]. Ba_2MgTeO_6, das von SLEIGHT und WARD als gelb bezeichnet wird, ist nach den vorliegenden Untersuchungen fast weiß. (Das bestätigen auch die Reflexionsspektren, siehe 5.3.1). Ferner wird von den genannten Autoren berichtet, daß Ba_2MgUO_6 bei Anregung mit ultraviolettem Licht nicht lumineszierе. Vermutlich benutzten sie bei ihrem Versuch eine handelsübliche UV-Lampe. Mit einer derartigen Anordnung

läßt sich das Ergebnis bestätigen. Bei Verwendung einer intensiven UV-Lichtquelle (XBO 45o - OSRAM) ist bei Raumtemperatur und Anregung mit Licht von 27ooo cm^{-1} für Ba_2MgUO_6 gelb-grüne Lumineszenz zu beobachten.

5.1 Darstellung

Die Mischkristalle der Reihe $Ba_2MgTe_xU_{1-x}O_6$ ließen sich nach verschiedenen Verfahren darstellen:

Zum einen dienten stöchiometrische Gemische aus $BaCO_3$, $Mg(OH)_2$ und TeO_2 sowie U_3O_8 als Ausgangsmaterial. Nach Lösen des Ausgangsmaterials in konzentrierter HNO_3 und anschließendem Eindampfen der Lösungen wurden die Nitrate bei 45o °C im SIMON-MÜLLER-Ofen zersetzt. Darauf folgten mehrere Glühperioden im Sauerstoffstrom, (um den Tellurverlust gering zu halten) unter Steigerung der Temperatur von 6oo °C auf 11oo °C innerhalb von drei Tagen. Daran schlossen sich nach Entfernen der Sauerstoffzufuhr Glühvorgänge bei 12oo °C bis zur Homogenität an (insgesamt etwa 2oo Stunden). Weiteres Glühen von kleinen Substanzmengen bewirkte bereits merkliche Zersetzungserscheinungen.

Zum anderen fanden $Ba(NO_3)_2$, $Mg(OH)_2$ und elementares Tellur in fein verriebener Form sowie U_3O_8 als Ausgangskomponenten Verwendung. Nach Lösen von $Mg(OH)_2$ und U_3O_8 in wenig konzentrierter HNO_3 wurde Tellur zugewogen und durch mehrmalige Zugabe von jeweils 5 ml konzentrierter Salpetersäure bei gleichzeitigem Erhitzen vollständig in Lösung gebracht. Nach Einschlämmen fein pulverisierten Bariumnitrats erfolgte Eindampfen des Gemenges im abgedeckten Becherglas, teilweise begleitet von heftigem Spritzen. Daran schloß sich die Zersetzung der Nitrate im SIMON-MÜLLER-Ofen bei 5oo °C bis 65o °C an, gefolgt von Glühbehandlungen bei 125o °C mit einer Gesamtdauer von 72 Stunden. Der Glühverlust an Tellur konnte nach jeweils zwei bis drei der nachfolgenden Glühperioden von höchstens 2 Stunden durch Zusatz von o.5 % des eingesetzten

Tellurs ausgeglichen werden.

5.2 Röntgenographische Eigenschaften

Die Pulverdiagramme der Präparate entsprechen in ihrer Reflexabfolge denen der nur Uran oder Tellur enthaltenden Verbindungen. Lediglich im Bereich um x = o.5 ist keine deutliche $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung zu beobachten. Die Gitterkonstanten der Reihe sind in Tabelle 25 zusammengestellt.

Tabelle 25

Gitterkonstanten a (Å) von $Ba_2MgTe_xU_{1-x}O_6$, alle kubisch indizierbar

x	a
o.o	8.38_1
o.1	8.36_2 +) s. Text
o.25	8.32_6
o.4	8.28_4
o.5	8.26_3
o.6	8.23_6
o.75	8.18_8
o.9	8.14_5
o.95	8.13_4
o.99	8.12_8
1.o	8.12_8

Die Gitterparameter sind nicht von den Darstellungsbedingungen abhängig. Beide in 5.1 genannte Verfahren führen im Rahmen der Fehlergrenze bei gleichem Stöchiometrieparameter zu gleichen Zellabmessungen.

Das Präparat mit x = o.1 (Tabelle 25) ist geringfügig mit $BaUO_4$ verunreinigt.

In Bild 19 sind die Gitterkonstanten der Reihe $Ba_2MgTe_xU_{1-x}O_6$ in Abhängigkeit vom Stöchiometrieparameter x dargestellt. Abgesehen von minimalen Abweichungen ergibt sich eine VEGARD'-sche Gerade im Diagramm.

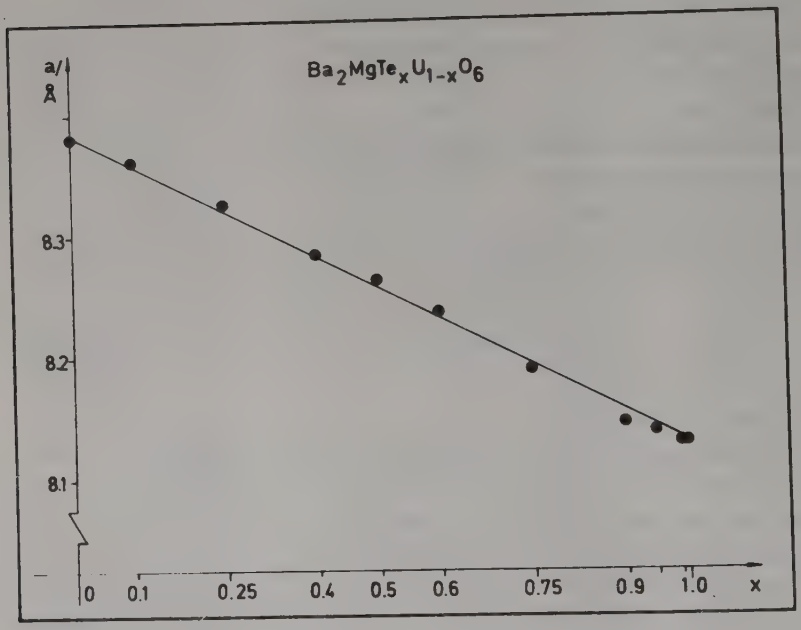


Bild 19

Gitterkonstanten von $Ba_2MgTe_xU_{1-x}O_6$ (kubisch) in Abhängigkeit vom Stöchiometrieparameter x

Die Präparate der Reihe $Ba_2MgTe_xU_{1-x}O_6$ sind im Gegensatz zu denen der Reihe $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_xU_{1-x}O_6$ nicht langsam abgekühlt, sondern liegen alle in der HT-Form vor. Die Herstellung der TT-Form war deshalb nicht notwendig, weil keine Hinweise dafür vorliegen, daß im System $Ba_2MgTe_xU_{1-x}O_6$ eine ähnliche Abhängigkeit der Intensitäten der difussen Reflexionsspektren von den Darstellungsbedingungen besteht.

5.3 Spektroskopische Eigenschaften

Die durchgeführten Messungen wurden an Präparaten vorgenommen, die nach der erstgenannten Weise in 5.1 dargestellt sind. Darüber hinausgehende Versuchsmessungen zeigen, daß die spektroskopischen Eigenschaften im System $Ba_2MgTe_xU_{1-x}O_6$ nicht von den Darstellungsbedingungen abhängen. Lediglich bei den diffusen Reflexionsspektren ergeben sich für x = o.95 und x = o.99 geringfügige Intensitätsunterschiede im Bereich des π-charge transfer. (Siehe dazu 4.3 - die Intensitäten liegen für das zweite Darstellungsverfahren etwas niedriger).

5.3.1 Diffuse Reflexionsspektren

Die beobachteten Übergänge im Bereich von 8oo nm bis 325 nm sind in Tabelle 26 zusammengestellt und in Bild 2o gezeichnet. Bei Fehlen einer Bezugsbande mit konstanter Intensität für alle x sind die relativen Intensitäten angegeben. Sie beziehen sich somit auf das vom Gerät (DMR 21 mit ZR 21 von ZEISS) erfaßbare maximale Reflexionsvermögen von 1oo %. Im Bereich von 25oo nm bis 8oo nm sind keine weiteren Banden vorzufinden. (Die Präparate enthalten somit kein U^{5+} - Vergleiche 4.3).

Die nicht tabellierte Verbindung Ba_2MgTeO_6 weist im genannten Meßbereich drei Übergänge geringer Intensität (11, 35, 41) bei 22472 cm^{-1}, 28735 cm^{-1} und 3125o cm^{-1} auf.

Bandenlagen und Intensitäten für Ba_2MgUO_6 stimmen im Rahmen

der Fehlergrenze mit den Werten überein, die von S. KEMMLER-SACK und I. SEEMANN [38] an dieser Verbindung bestimmt wurden.

Tabelle 26

Diffuse Reflexionsspektren von $Ba_2MgTe_xU_{1-x}O_6$, Bandenlage in cm^{-1}, relative Intensitäten siehe Text

x	Bande 1	2	3	4	5
o.o	1938os	2o964	215o5	271oob	
o.1	19417s	21o97	21692	26316s,b	29411
o.25	19569s	2o964	22o75	26667s,b	29o69
o.4	196o8s	21322		2681os,b	29499
o.5	19685s	21368		27174s,b	29586
o.6	198o2s	215o5		271oos.b	29851
o.75	1992os	21739		27778s,b	3o3o3
o.9	2o325s	2193o		277oo	
o.95	2o7o4s	21881		28o9o	
o.99	2o747	21929		28818	
Relative Intensitäten					
o.o	65	74	72	9o	
o.1	64	74	71	89	88
o.25	56	67	63	89	88
o.4	52	63		89	87
o.5	5o	61		89	86
o.6	52	62		89	87
o.75	43	53		87	85
o.9	29	36		82	
o.95	3o	37		82	
o.99	23	32		69	

Zur Genauigkeit der Meßwerte siehe 4.4.

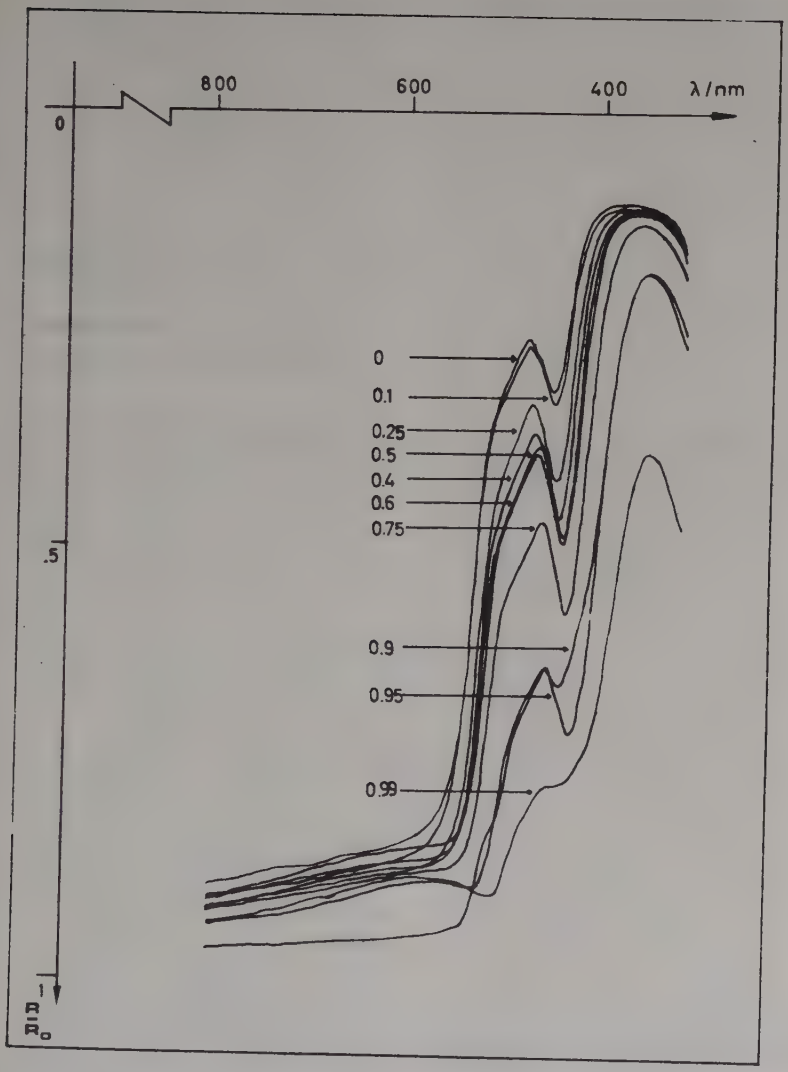


Bild 2o

Diffuse Reflexionsspektren von $Ba_2MgTe_xU_{1-x}O_6$

Sofern die Übergänge 4 und 5 (in Tabelle 26) getrennt ausgewertet werden können tritt 4 als Schulter der Bande 5 auf. Dazu langwellig verschoben ist eine Gruppe von drei Übergängen, die in ihren Energien vergleichsweise dicht beieinander liegen. Nach 4.3 bzw. nach Bild 7 sind die Banden 1 bis 3 dem π-charge transfer, die Übergänge 5 und 6 dem σ-charge transfer zuzuordnen. Die Beschreibung des Verhaltens der Reihe $Ba_2MgTe_xU_{1-x}O_6$ nach Bild 7 zeigt gleichzeitig, daß es infolge der geringen Zahl der Übergänge nicht notwendig ist, das JØRGENSON'sche Konzept der anisotropen Komplexe zu verwenden. Die reflexionsspektroskopischen Ergebnisse lassen somit die Annahme regulär oder annähernd regulär oktaedrischer Koordination des U^{6+} zu.

Die Ursache für das Auftreten von Intensitätsunterschieden in den Reflexionsspektren für Verbindungen mit x = o.95 und x = o.99 in Abhängigkeit von der in 5.1 beschriebenen Darstellungsweise ist noch ungeklärt. (Ein ähnlicher Effekt, wie er in 4.3 für $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_xU_{1-x}O_6$ beschrieben wurde, läßt sich jedoch ausschließen).

Obgleich bei der vorliegenden Reihe $Ba_2MgTe_xU_{1-x}O_6$ infolge geringfügiger (oder fehlender) Anisotropie der UO_6-Oktaeder bei Vorliegen weniger Reflexionsbanden vergleichsweise unkomplizierte Verhältnisse vorliegen, ist es nicht möglich, den Reflexionsspektren eine einfache Schwingungsfeinstruktur zuzuordnen. Die Banden 1 und 2 (bzw. 2 und 3) liegen mit 1548 cm^{-1} (x = o) und 1182 cm^{-1} (x = o.99) (bzw. 541 cm^{-1} für x = o) Energiedifferenz zu weit auseinander (bzw. zu nahe beieinander) als dies nach den Untersuchungen der Schwingungsspektren für eine Kopplung mit der $\nu_1(U)$ zu erwarten wäre.

5.3.2 IR-, FIR- und Ramanspektren

In Tabelle 27 sind die Ergebnisse der Ramanmessungen, in Tabelle 28 die IR- und FIR-Absorptionen zusammengestellt. In Bild 21 sind die IR- und FIR-Spektren in einem Diagramm

zusammengefaßt. Die Ramanspektren wurden im Bereich von 2oo cm^{-1} bis 8oo cm^{-1} registriert. Aufgrund der schlechten Qualität der Spektren konnten nur die starken Linien ausgemessen werden. Die Bandenzuordnung erfolgte entsprechend der unter 4.4 mitgeteilten Faktorgruppenanalyse für 1:1 geordnete Perowskite $A_2B^{2+}M^{6+}O_6$ (in der Raumgruppe Fm3m).

Tabelle 27

Ramanspektren von $Ba_2MgTe_xU_{1-x}O_6$, Bandenlagen in cm^{-1}, relative Intensitäten

x	ν_1(U)	ν_1(Te)	ν_5(Te)		ν_5(U)	
o.o	76os				355s	
o.1	76os				355m	
o.25	755s		4oow,sh		355w,b	
o.4	765s	7oow	4oow	37ow,sh	355w,sh	
o.5	77os	7o5w	4o5m	365w,sh	355w,sh	
o.6	77om	7oow	4o5m	37ow,sh	35ow,sh	335w,sh
o.75	77om	715m	41os	355w,sh	36ow,sh	34ow,sh
o.9	775w	725s	41os	365w,sh	36ow,sh	34ow,sh
o.95	78ow	725s	415s	365w,sh	36ow,sh	
o.99		725s	415s			
1.o		725s	415s			

Tabelle 27 zeigt eine Energiezunahme der ν_1(U) (totalsymmetrische Valenzschwingung) bei vermehrtem Einbau von Tellur. Bandenaufspaltungen und damit Hinweise auf eine Deformation der Oktaedersymmetrie sind nur im Bereich der ν_5(U) zu beobachten. Dort tritt eine Separierung in maximal drei Banden auf, die nur sehr ungenau zu vermessen sind. (Die in Tabelle 27 angegebenen Werte sind auf etwa $\pm$ 5 cm^{-1} genau).

Die Bandenlagen von Ba_2MgUO_6 bzw. Ba_2MgTeO_6 stimmen mit den von S. KEMMLER-SACK und I. SEEMANN [66] bzw. den von H. J. SCHITTENHELM [65] mitgeteilten überein.

Tabelle 28

IR- und FIR-Spektren von $Ba_2MgTe_xU_{1-x}O_6$, Bandenlage in cm^{-1}, relative Intensitäten

IR

x	ν_3(Te/U)	ν_4(Te)		ν_4(U) oder T_2
o.o	575s			325w
o.1	6oos	425w		33ow
o.25	63os	43ow	38ow	34om,b
o.4	63os	43ow	385m	335m,b
o.5	635s	435w	385m	33ow,b
o.6	635s	435w	385m,sh	325w
o.75	64os	435w	385m	32ow
o.9	65os		395s	31ow
o.95	65os		4oos	31ow
o.99	65os		4o5s	31ow
1.o	65os		4o5s	

FIR

x	T_2			T_3		
o.o	-	275w,sh	-		125s	75w
o.1	-	28ow,sh	-	155w	125s	75w
o.25	-	28ow	-	16ow	13os	75w
o.4	3oow	28ow,b		155m	135s	75w
o.5	3oow	28ow,sh		155m	135m	75w
o.6	3oow	28ow		155m	135m	75w
o.75	3oow	275w,sh		16os	14ow,sh	75w
o.9	3oom	28ow,sh		165s	145w,sh	75w
o.95	-	3oom	-	175s		75w,sh
o.99	-	3oos	-	17os		75w
1.o	-	3oos	-	17os		75w

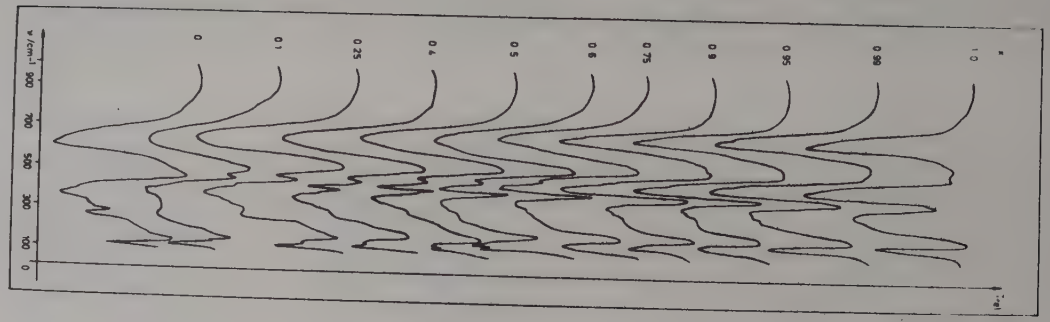


Bild 21

IR- und FIR-Spektren von $Ba_2MgTe_xU_{1-x}O_6$
IR-Spektren im Bereich von 4000 cm^{-1} bis 300 cm^{-1}
FIR-Spektren im Bereich von 300 cm^{-1} bis 50 cm^{-1}

Die in Tabelle 28 angegebenen spektroskopischen Werte für Ba_2MgUO_6 und Ba_2MgTeO_6 stimmen mit den Literaturdaten überein [65)66)]. Im ν_3-Bereich ist keine Separierung in die ν_3(U) bzw. ν_3(Te) möglich, da die Frequenzen zu dicht beieinander liegen (IR). Aus den Ramanspektren geht eine Deformation der UO_6-Oktaeder hervor, angezeigt durch die Aufspaltung der ν_5(U) in maximal 3 Einzelbanden. Gleiches gilt für die TeO_6-Oktaeder. Hier liegt eine Aufspaltung im ν_4-Bereich in zwei beobachtete Frequenzen vor (IR).

Im ν_4-Bereich (betreffend der UO_6-Oktaeder) liegt eine Überschneidung mit Schwingungsfrequenzen vor, die der T_2 zugeordnet werden. Außerdem ist um 300 cm^{-1} die Auswertung der FIR-Spektren sehr erschwert, da sehr breite Banden vorliegen. Die angegebenen Werte sind demzufolge nur auf $\pm$ 5 cm^{-1} genau.

Verschiedene Oktaedersorten (wie sie für $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_xU_{1-x}O_6$ beobachtet werden - siehe 4.4) liegen für $Ba_2MgTe_xU_{1-x}O_6$ nicht vor. Bemerkenswert ist die starke Verschiebung der in Tabelle 27 angegebenen Schwingungsfrequenzen im FIR-Spektrum zu höheren Wellenzahlen bei steigendem x (T_3), die Aufspaltung in drei Komponenten und die Intensitätsänderung (in Abhängigkeit vom Stöchiometrieparameter x).

5.4 Photolumineszenzspektren

Die Photolumineszenz des Mischkristalls $Ba_2MgTe_{0.95}U_{0.05}O_6$ wurde bereits von J. Th. W. de HAIR und G. BLASSE untersucht [56)]. Außerdem lagen eigene Vergleichsmessungen für eine Verbindung dieser Zusammensetzung vor [35)]. Auf die Vergleichbarkeit von Spektren verschiedener Herkunft wird im Zusammenhang eingegangen.

5.4.1 Photolumineszenzspektren bei Raumtemperatur

Bei Raumtemperatur zeigen die uranhaltigen Präparate der Reihe $Ba_2MgTe_xU_{1-x}O_6$ grüne Lumineszenz. Das emittierte Licht für Verbindungen mit großen x ähnelt dem des Fluoreszenzstandards F 53 (ZEISS). Beim Übergang zu kleinen x tritt eine Gelbkomponente hinzu. Das gelb-grüne Leuchten von Ba_2MgUO_6 ist dem von urandotiertem $BaWO_4$ vergleichbar.

Bei Anregung mit Licht von etwa 27500 cm^{-1} zeigen die Spektren bei Raumtemperatur breite Banden, die für x = 0.9 und x = 0.95 sowie x = 0.99 von einer Schulter begleitet sind. Die Werte sind in Tabelle 29 zusammengestellt.

Tabelle 29

Photolumineszenzspektren von $Ba_2MgTe_xU_{1-x}O_6$, Bandenlage in cm^{-1}, Messung bei Raumtemperatur, Anregungsenergie ν_A = 27500 cm^{-1}, Spektren nicht korrigiert, S_{norm}-Werte mit 10^6 multipl.

x	ν_E		S_{norm}
0.0	18500b		40000
0.1	18500b		40000
0.25	18600b		20000
0.4	18700b		10000
0.5	18850b		10000
0.6	18920		6000
0.75	18150b		400
0.9	19500b	19050s,b	200
0.95	19530b	19100s,b	100
0.99	19550b	19150s,b	100

Die für x = o.9 und x = o.95 sowie x = o.99 beobachteten Schultern besitzen etwa 8o % der Intensität der zugehörigen Bande. Abgesehen von diesen Schultern ist bei Raumtemperatur keine weitere Strukturierung der Spektren erkennbar.

Das Anregungsmaximum liegt für alle x bei etwa 275oo cm^{-1}. Dieser Wert läßt sich infolge der Breite des Maximums nicht genauer angeben. Dennoch ist die genannte Anregungsbande dem gleichen Elektronenübergang zuzuordnen, der auch für das Auftreten der Reflexionsbande 4 (in Tabelle 26) verantwortlich ist. (Dort wird infolge der geringen Halbwertsbreite der Übergänge eine Abhängigkeit der Bandenlage vom Stöchiometrieparameter x festgestellt).

Auffallend ist die Verschiebung der Lumineszenzmaxima von 185oo cm^{-1} (für Ba_2MgUO_6) nach 1935o cm^{-1} (gemessen für $Ba_2MgTe_{o.99}U_{o.o1}O_6$. Der letztere Wert ist der Schwerpunkt aus einer Bande und der vorgelagerten Schulter). Mit 85o cm^{-1} Verschiebung zwischen den beiden Extremwerten (für Ba_2MgUO_6 und $Ba_2MgTe_{o.99}U_{o.o1}O_6$) ist die Verschiebung fast doppelt so groß wie im System $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_xU_{1-x}O_6$ (mit 45o cm^{-1} - siehe Tabelle 17).

5.4.2 Photolumineszenzspektren bei etwa 77 K

Alle uranhaltigen Präparate der Reihe $Ba_2MgTe_xU_{1-x}O_6$ wurden in ihrem Lumineszenzverhalten bei etwa 77 K untersucht. Auswertbare Spektren konnten dabei nur für Verbindungen mit x = o.95 und x = o.99 erhalten werden. Das liegt einerseits an der gegenüber Raumtemperaturmessungen geänderten Versuchsanordnung. Der nunmehr im Strahlengang befindliche Quarzdewar, der zur Aufnahme des flüssigen Stickstoffs dient (siehe 7.7.3), führt durch Absorption und Reflexion zu einer beträchtlichen Intensitätseinbuße sowohl des anregenden als auch des von der Probe emittierten Lichtes. Andererseits tritt eine starke Erhöhung des Rauschpegels auf, die durch die nicht zu ver-

hindernden Siedeverzüge des flüssigen Stickstoffs sowie die wegen des Intensitätsabfalls notwendige höhere Multipliersaugspannung verursacht wird.

Die Verläßlichkeit der Bandenlagen in den Spektren der beiden Verbindungen mit x = o.95 und x = o.99 wurde durch mehrfache Messung einer Kontrolle unterzogen. Nur diejenigen Banden, die im Intensitäts-Wellenzahlendiagramm mehrerer gemessenen Spektren übereinstimmend bei der gleichen Wellenzahl auftreten, sind in der Auswertung enthalten. Die Auswahlkriterien wurden dabei so streng festgesetzt, daß vermutlich nicht alle intensitätsschwachen Übergänge erfaßt sind.

Tabelle 3o und Bild 22 enthalten die Ergebnisse der Messungen für die Verbindung mit x = o.99 (Meßanlage 1). In Tabelle 31 und Bild 23 sind diejenigen für $Ba_2MgTe_{o.95}U_{o.o5}O_6$ (Meßanlage 2 - siehe experimenteller Teil unter 7.7) zusammengestellt und gezeichnet.

Tabelle 3o

Photolumineszenzspektrum von $Ba_2MgTe_{o.99}U_{o.o1}O_6$, Bandenlagen ν_E in cm^{-1}, Meßtemperatur etwa 77 K, Anregungsenergie ν_A = 275oo cm^{-1}, S_{norm} = o.ooo4, Spektrum nicht korrigiert

ν_E 1	2	3	4	5	6	7
2o4oo	2o1oo	19973	199o6	198o7	19772	
19647						1948o
	19322	192o6	1913o	19o31	19986	
19868						187o5
	18559	18456	1835o	18256	182oo	
18o92						17933

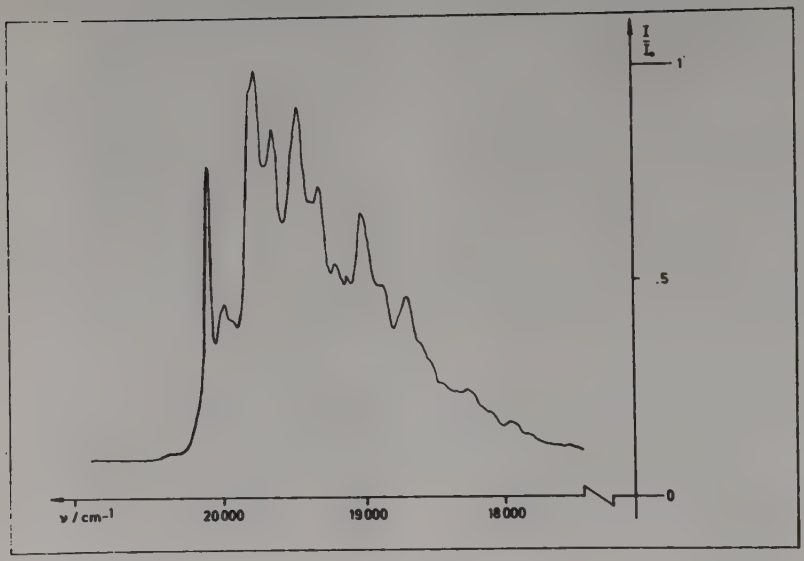


Bild 22

Photolumineszenzspektrum von $Ba_2MgTe_{0.99}U_{0.01}O_6$ bei etwa 77 K, Anregungsenergie ν_A = 275oo cm^{-1}, S_{norm} = o.ooo4, Anlage 1, Spektrum nicht korrigiert

Tabelle 31

Photolumineszenzspektrum von $Ba_2MgTe_{0.95}U_{0.05}O_6$, Bandenlagen ν_E in cm^{-1}, Meßtemperatur etwa lo K, Anregungsenergie ν_A = 275oo cm^{-1}, S_{norm} = o.ooo1, Spektrum nicht korrigiert

ν_E 1	2	3	4	5	6	7
2o191	2o114	2oooo	19846	19752	19653	1952o
19411	1933o	19218	19o69	18979	18874	18759
18643			18299	18217	181o3	

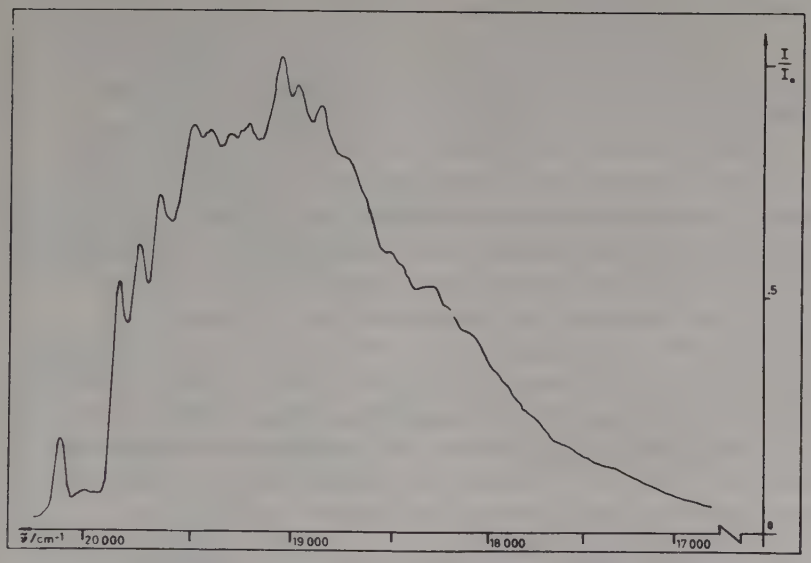


Bild 23

Photolumineszenzspektrum von $Ba_2MgTe_{0.95}U_{0.05}O_6$ bei etwa lo K, Anregungsenergie ν_A = 275oo cm^{-1}, S_{norm} = o.oool, Anlage 2, Spektrum nicht korrigiert

In den Tabellen 3o und 31 sind die ν_E-Werte in der Reihenfolge fallender Energie geordnet. Banden die aufgrund ihrer Schwingungsfeinstruktur zu einer Gruppe gehören (siehe 5.4.3), wurden untereinander geschrieben zusammengefaßt. Die dabei entstandenen Gruppen 1 bis 7 in den beiden Tabellen sind hierbei nicht identisch.

5.4.3 Analyse und Diskussion

In 4.5.3.1 sind bereits Möglichkeiten für die Kopplung von Photolumineszenzbanden mit Schwingungsfrequenzen der UO_6-Oktaeder diskutiert worden (Fall a) und b) im Bild 16). Diese können auch für das System $Ba_2MgTe_xU_{1-x}O_6$ Anwendung finden. Die Entscheidung, welche Art der Kopplung letztlich vorliegt, ist noch schwerer zu treffen als in der Reihe $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_xU_{1-x}O_6$. Wie aus den Tabellen 3o und 31 hervorgeht ist für Verbindungen mit x = o.95 und x = o.99 eine Vielzahl von Übergängen zu beobachten, die infolge teilweise vorhandener geringer Energiedifferenzen von benachbarten Einzelbanden einander überlagern. Dies führt zu insgesamt sehr unübersichtlichen Spektren, die sich für den Fall solcher Überlagerungen nur sehr wenig genau auswerten lassen. Das wird auch deutlich bei Betrachtung der langwelligen Bereiche der Spektren in Bild 22 und Bild 23.

Die Werte in den Tabellen 3o und 31 sind einer Kopplung mit der totalsymmetrischen Valenzschwingung $\nu_1(U)$ entsprechend (Fall a) in 4.5.3.1) angeordnet. Die in einer Spalte zusammengefaßten Übergänge unterscheiden sich um den Betrag (bzw. ein Vielfaches) der Schwingungsfrequenz der $\nu_1(U)$. Nach Mittlung über alle berechenbare einfache Differenzwerte (aus den Tabellen 3o und 31) ergibt sich für:

x = o.95 $\quad \bar{\Delta} = 774\ cm^{-1}$
x = o.99 $\quad \bar{\Delta} = 773\ cm^{-1}$.

Die beiden Mittelwerte $\bar{\Delta}$ stimmen gut mit der in Tabelle 27 angegebenen Schwingungsfrequenz $\nu_1(U) = 775\ cm^{-1}$ der symmetrischen Valenzschwingung von $Ba_2MgTe_{o.95}U_{o.o5}O_6$ überein. (Für x = o.99 ist die entsprechende Bande infolge zu geringer Konzentration des Urans nicht mehr zu beobachten).

Eine Zuordnung der genannten Art führt (bei 7 Spalten in den Tabellen 3o und 31) notwendigerweise zur Annahme von (mindestens) sieben verschiedenen Lumineszenzzentren. Hierbei erlaubt die Energiedifferenz zwischen den Reflexions- und Lumineszenz-

spektren (347 cm^{-1} bzw. 513 cm^{-1} zwischen der Reflexionsbande 1 in Tabelle 26 undder energiereichsten Lumineszenzbande in Tabelle 3o bzw. 31 für x = o.95 bzw. x = o.99) die Zuordnung des o-o-Übergangs (eines der verschiedenen Lumineszenzzentren) zur energiereichsten Bande in Emission.

Die in 4.5.3.1 diskutierte alternative Kopplung von Lumineszenzübergängen mit mehreren Schwingungsfrequenzen (Fall b) in Bild 16) kann auch für $Ba_2MgTe_{o.99}U_{o.o1}O_6$ Anwendung finden. In Tabelle 32 ist ein Zuordnungsversuch angegeben.

Tabelle 32

Kopplung von Photolumineszenzbanden des $Ba_2MgTe_{o.99}U_{o.o1}O_6$ mit mehreren Schwingungsfrequenzen - Zuordnungsversuch, Bandenlagen ν_E und Differenzen in cm^{-1}

ν_E	Differenz		Zuordnung
2o4oo			?
2oloo			o-o-Übergang
19973	127		T_3
199o6	194		?
198o7	293		T_2
19772	328		ν_4
19647	453		?
1948o	62o		ν_3
19322	778		ν_1
192o6	894	778 + 116	$\nu_1 + T_3$
1913o	97o	778 + 192	ν_1 + ?
19o31	1o69	778 + 291	$\nu_1 + T_2$
18986	1114	778 + 336	$\nu_1 + \nu_4$
18868	1232	778 + 454	ν_1 + ?
187o5	1395	778 + 617	$\nu_1 + \nu_3$
18559	1541	778 + 763	$2\nu_1$
18456	1644	1541 + 1o3	$2\nu_1 + T_3$
1835o	175o	1541 + 2o9	$2\nu_1$ + ?
18256	1844	1541 + 3o3	$2\nu_1 + T_2$
182oo	19oo	1541 + 359	$2\nu_1 + \nu_4$
18o92	2oo8	1541 + 467	$2\nu_1$ + ?
17933	2161	1541 + 62o	$2\nu_1 + \nu_3$

Die Zuordnung von Schwingungsfrequenzen niedriger Energie nach Tabelle 32 führt zu teilweise guter Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten (in Tabelle 27 und 28) der Schwingungsspektren. Ein anderer Teil der Differenzwerte weist Abweichungen auf, ein weiterer ist nicht zuzuordnen. Die letzteren beiden Punkte hängen jedoch mit der erwähnten Überlagerung eng benachbarter Übergänge in den Lumineszenzspektren zusammen. So ist zum Beispiel in Tabelle 32 der energiereichste Übergang mit 2o4oo cm^{-1} nicht zuzuordnen, da infolge seiner Intensitätsschwäche die durch Kopplung mit ihm verknüpften Banden im längerwelligen Teil des Spektrums von anderen Übergängen verdeckt sind. Ein derartiger Effekt kann auch die Ursache für die zum Teil beobachteten Abweichungen sein.

Für $Ba_2MgTe_{0.95}U_{0.05}O_6$ kann eine der in Tabelle 32 angegebenen analoge Zuordnung vorgenommen werden. Die Ergebnisse einer solchen Zuordnung sind dieselben wie sie für $Ba_2MgTe_{0.99}U_{0.01}O_6$ beschrieben wurden.

Die Messung des Abklingvorgangs an $Ba_2MgTe_{0.95}U_{0.05}O_6$ bei 77 K ergibt eine nicht exponentielle Funktion. (Das bedeutet, daß nach dem Logarithmieren keine Gerade im Diagramm nach Bild 24 vorliegt. Die Abweichung ist aber nicht sehr groß). Der Wert für die Abklingzeit liegt in der Größenordnung von τ = lo µsec und stimmt mit den Messungen von J. Th. W. de HAIR und G. BLASSE überein (derselbe Wert [56]). Diese Untersuchungen sprechen für einen verbotenen Lumineszenzprozeß.

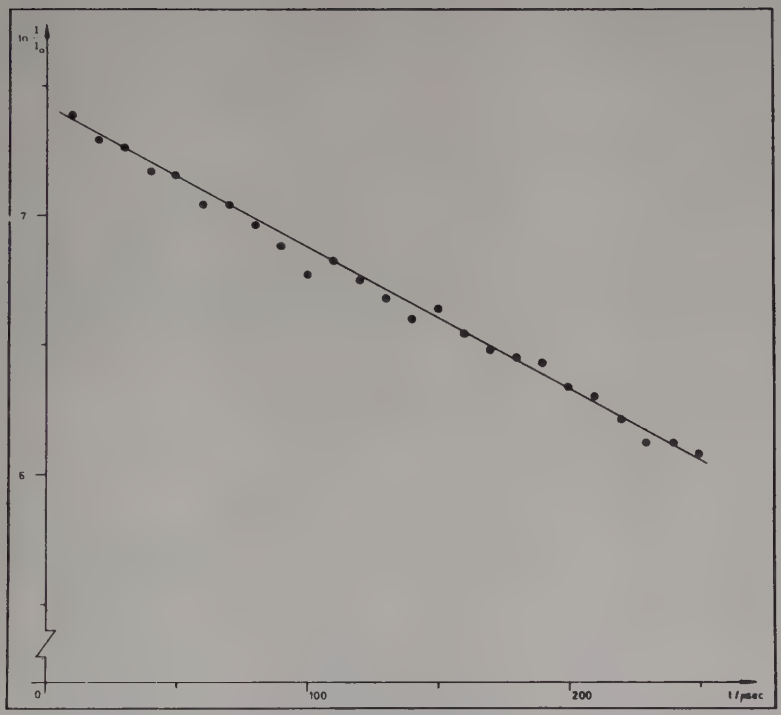


Bild 24

Abklingkurve der Photolumineszenz von $Ba_2MgTe_{0,95}U_{0,05}O_6$, Meßtemperatur 77 K, Anregungsenergie 19436 cm^{-1}

6 Lumineszenzmeßanlage

6.1 Problemstellung

Zwei wesentliche Forderungen waren mit der Erstellung einer eigenen Lumineszenzmeßanlage verknüpft:

1) Der Aufbau einer kostengünstigen Meßeinrichtung;
2) Die Verwendbarkeit bereits vorhandener Spektralgeräte.

Allein aus Punkt 2) ergibt sich zwangsläufig die Auswahl eines modularen Systems mit (zum Teil bereits vorgefundener Baugruppen) der Firma ZEISS. Die Richtigkeit dieser Entscheidung zeigte sich bei Probemessungen an den Kompaktgeräten:

FICA 55 MK II (APPLIED RESEARCH LABORATORIES)
MPF 43 (PERKIN-ELMER)
FP 55o (JASCO)

Die Eignung solcher Geräte für Routinemessungen soll nicht bestritten werden. Das gilt insbesondere für gut lumineszierende Substanzen. Der Einsatz im Bereich der Forschung an festen Stoffen mit oftmals schlechten Intensitäten (vor allem bei Raumtemperatur) führt jedoch zu nur wenig gut aufgelösten Spektren, wie ausführliche Versuchsmessungen mit diesen Geräten zeigen [68]. Zudem ist die Messung bei tiefen Temperaturen bei Kompaktgeräten aufgrund der Bauweise erschwert.

6.2 Projektierung

In Anbetracht der Tatsache, daß ein komplettes älteres Photometersystem PMQ II von ZEISS in gutem Zustand vorhanden war, und ein weiterer Monochromator M4QII (ZEISS) leihweise beschafft werden konnte, wurde die Projektierung aufbauend auf diesen Geräten vorgenommen. Sehr vorteilhaft war in diesem Zusammenhang der Umstand, daß von Seiten der Firma ZEISS für solche Geräte eine Konzeption für Lumineszenzmessungen vorlag, und das ganze System vollständig modular aufgebaut ist [69].

(So ist zum Beispiel jede Lichtquelle oder jeder Monochromator und zumindest eine begrenzte Anzahl von Photoempfängern im Typ variabel, ohne daß sich an der Gesamtkonzeption etwas ändert).

6.3 Realisierung des Vorhabens

In konsequenter praktischer Durchführung der oben aufgezeigten Planungen wurde demzufolge eine erste Ausbaustufe nach Bild 25 realisiert.

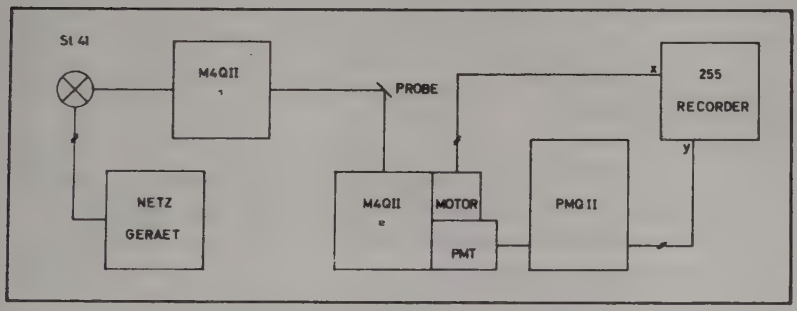


Bild 25

Anlage zur Messung von Photolumineszenzspektren:
St 41 - Quecksilberdampflampe, M4QII 1 - Bestrahlungsmonochromator, M4QII 2 - Emissionsmonochromator mit Motorantrieb und Photoempfänger (PMT), PMQ II - Photometersystem mit Anzeigeverstärker und Hochspannungsversorgung, Recorder 255 - Kompensationsschreiber

In einer zweiten Ausbaustufe wurde dann durch den Erwerb einer preiswerten, jedoch fast neuen Xenonhochdrucklampe XBO 450 (OSRAM) die lichtschwache Quecksilberdampflampe St 41 ersetzt.

Der Probenhalter ist so konstruiert, daß er zum einen lediglich den Präparateträger aufnehmen kann (der in zwei orthogonalen Richtungen justierbar ist), zum anderen ein Spezialdewar aus Quarz eingebracht werden kann, der gemeinsam mit der in ihm befindlichen Probe (auf einem Objekträger oder dergleichen bzw. auf der Dewarinnenwand) in den Strahlengang gesetzt wird. Nach Befüllen des Dewars mit flüssigen Stickstoff und Anblasen mit Preßluft (zur Vermeidung der Kondensation von Wasser auf der Außenwandung) können so auch Tieftemperaturspektren gemessen werden. Allerdings ist der Rauschpegel verursacht durch die Siedeverzüge des flüssigen Stickstoffs stark erhöht.

6.4 Vergleichsmessungen

Für $Ba_2MgTe_{0.95}U_{0.05}O_6$ wurden Messungen an einer größeren Anlage (A2 - siehe experimenteller Teil unter 7.7) und an der vorgenannten Anlage A1 durchgeführt. In Bild 26 sind beide Spektren vergleichend dargestellt.

Solche Vergleiche können die vollständige Vermessung einer derartigen Versuchsanordnung mit anschließender rechnerischer Korrektur der Spektren nicht ersetzen. Es lassen sich jedoch grobe Anhaltspunkte für die Qualität der Meßmethode ermitteln. Die Auflösung der beiden Spektren in Bild 26 ist adäquat. Daß sich Unterschiede in den Bandenlagen einstellen liegt unter anderem daran, daß mit zwei unterschiedlichen Photoempfängern gemessen wurde. Die differenten Charakteristiken von Photomultipliern können nur durch die erwähnte Korrektur der gemessenen Spektren eliminiert werden. Das wird auch durch die Ausführungen im folgenden Abschnitt bestätigt.

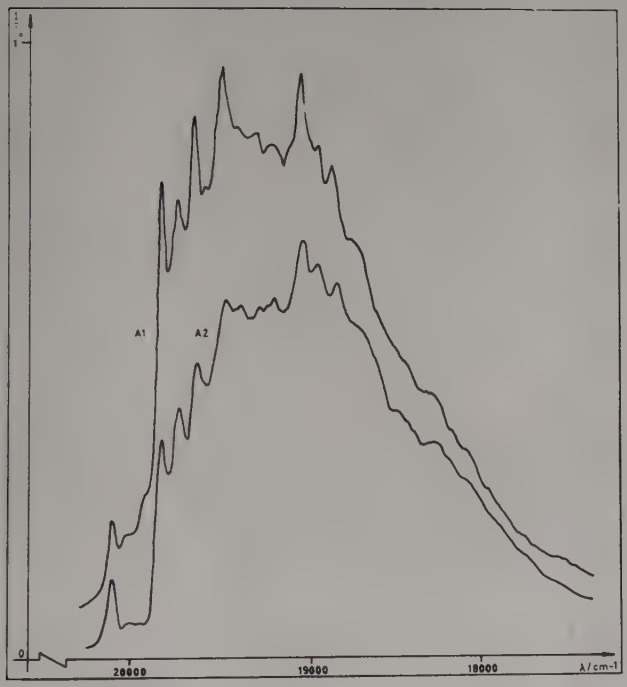


Bild 26

Vergleichsmessung an $Ba_2MgTe_{0.95}U_{0.05}O_6$ bei etwa 77 K,
Meßanlage A1 und A2 (siehe unter 7.7),
Anregungsenergie ν_A = 27500 cm^{-1}

6.5 Messungen mit verschiedenen Empfängern

Der in der PMQ II Meßanlage (A1) verwendete Empfänger ist sehr UV-empfindlich (1P28 RCA), und damit auch für die Messung von $Ba_2MgTe_{0.95}U_{0.05}O_6$ geeignet. Für Messungen von Eu-dotierten Präparaten mit roter Lumineszenz wurde versuchsweise ein

anderer Typ verwendet. (Es handelt sich um den Nachfolger des 1P28: 484o/1 RCA). Dieser Empfänger ist im Bereich um 7oo nm (relativ) höher empfindlich bei gleichzeitig reduzierter Absolutempfindlichkeit [7o) 71)]. Vergleichsmessungen mit beiden Vervielfachern am Fluoreszenzstandard F 53 (ZEISS) und der Anlage A1 sind in Bild 27 dargestellt.

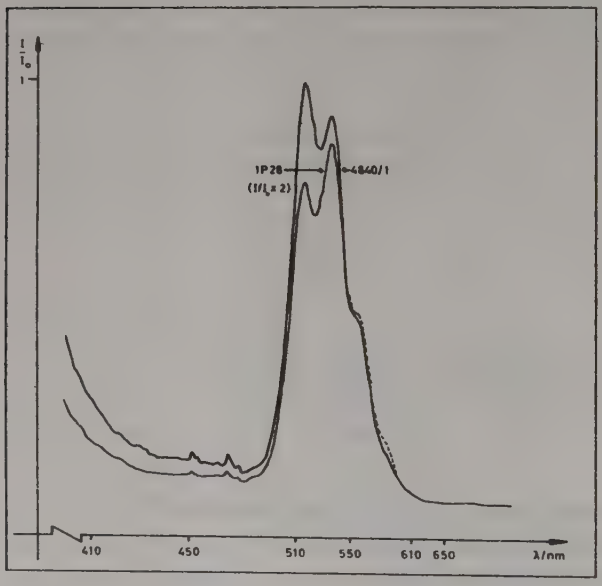


Bild 27

Photolumineszenzmessungen am Fluoreszenzstandard F 53 (ZEISS) bei Raumtemperatur, Meßanlage A1, Photomultiplier 1P28 bzw. 484o/1, PMQ II: Hochspannung Stufe II, maximale Verstärkung, Anregungsenergie ν_A = 274oo cm^{-1}, S_{norm} = o.ol

Um die Konstanz der optischen Geometrie bei der Messung nach Bild 27 zu gewährleisten wurde eine Versuchsanordnung nach Bild 28 mit dem Fluoreszenzansatz ZFM 4 (ZEISS) aufgebaut. Die Anordnung ist vollständig linear bei Ausschluß des Tageslichtes. Die Unterschiede in den spektralen Empfindlichkeiten der beiden Empfänger sind in Bild 27 deutlich zu erkennen. Da die Absolutempfindlichkeit des 484o/1 bei 53o nm um den Faktor 2 schlechter liegt als die des 1P28 wurde dieser Vervielfacher für die Messung von roter nicht aber grüner Lumineszenz verwendet.

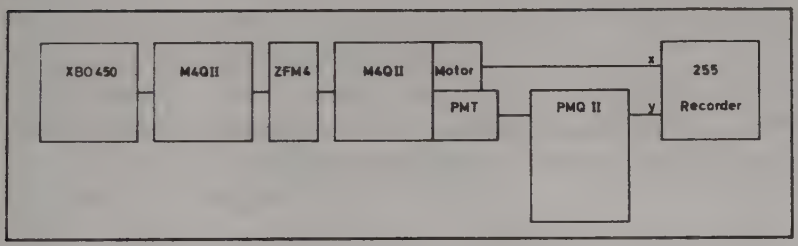


Bild 28

Versuchsanordnung zur Messung des Fluoreszenzstandards F 53 mit den Photoempfängern 1P28 und 484o/1

6.6 Aspekte

Bislang nicht realisiert werden konnte die letzte Stufe der Planung. Die in Aussicht genommene Konfiguration der Meßanlage entspricht den Darstellungen in den Bildern 29 und 3o.

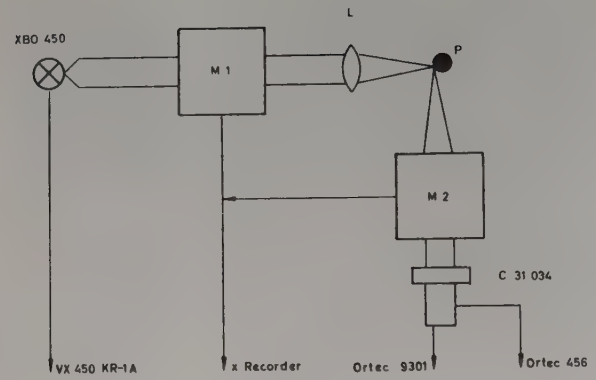


Bild 29

Meßanlage zu Messung der Photolumineszenz - letzte Ausbaustufe: XBO 45o - Xenonhochdrucklampe, M 1 und M 2 Doppelmonochromatoren M3 (ZEISS), C 31o34 - Multiplier (RCA)

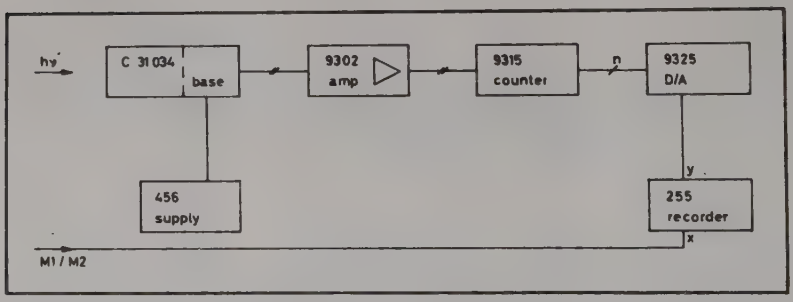


Bild 3o

Elektrischer Teil der Meßanlage nach Bild 29 - Erläuterung der Einzelgeräte siehe Text

Der Unterschied zur Anlage A1 besteht optisch in der Verwendung der leistungsstärkeren Monochromatoren MM3 (Doppelmonochromatoren). Die Lampe XBO 45o mit 45o W ist zur Bestrahlung der Proben ausreichend. Eine wesentliche Verbesserung müßte der Photomultiplier C 31o34 (RCA) erbringen [72) 73)], insbesondere bei Wahl eines nach der Empfindlichkeit selektierten Typs und zusätzlicher Kühlung des Empfängers auf etwa - 2o °C zur Reduzierung des Dunkelstromes [74)].

Elektrisch ist das System völlig geändert, wie aus Bild 3o hervorgeht. Die Analogregistrierung des PMQ II ist durch die digitale Erfassung der Meßdaten ersetzt worden (photon counting). Die vom Multiplier registrierten Photonen bewirken Einzelimpulse an dessen Ausgang, die im Verstärker 93o2 aufbereitet und im Counter 9315 gezählt werden. Zur Registrierung der Spektren mit Hilfe des Kompensationsschreibers 255 ist eine Konvertierung der Meßdaten im D/A-Wandler 9325 erforderlich.

Zusätzlich ist die Messung bei tiefen Temperaturen mit Hilfe einer Kältemaschine vorgesehen, die es erlaubt Substanzproben auf etwa lo K abzukühlen.

7 Experimenteller Teil

7.1 Ausgangsmaterialien

Zur Verwendung kamen folgende Verbindungen und Elemente:

$BaCO_3$, zur Analyse (MERCK);
$Ba(NO_3)_2$, zur Analyse (MERCK), feinst verrieben;
Fe_2O_3, zur Analyse (MERCK);
Fe_2O_3, etwa 2o m^2g^{-1}, dargestellt aus Eisencarbonyl (BASF);
Gd_2O_3, 99.9 % (RASMUS);
In_2O_3, 99.999 % (RIEDEL DE HAEN);
$Mg(OH)_2$, reinst (MERCK);
$PrO_{1.75}$, 99.9 % (RASMUS);
Sc_2O_3, 99.9 % (RASMUS);
Ta_2O_5, 99.9 % (FLUKA AG);
TeO_2, 99.999 % (MERCK);
$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$, zur Analyse (MERCK);
WO_3, zur Analyse (MERCK);
Ni, 99.8 %, gepulvert (RIEDEL DE HAEN);
Te, 99.9999 %, in Stangen (KOCH LIGHT LABORATORIES), feinst verrieben;
W, 99.95 %, gepulvert (SCHUCHARDT);

7.2 Weitere Ausgangsverbindungen

7.2.1 WO_3

Hochreines WO_3 das gleichzeitig sehr reaktiv ist, wurde durch Eintragen einer kleinen Menge gepulverten Wolframmetalls in ein Korundschiffchen und kurzzeitiges Erhitzen auf 5oo ^oC erhalten. (Nach etwa zwei Stunden ist die Reaktion abgeschlossen).

7.2.2 UO_3 und U_3O_8

Hierzu wurde zunächst sogenanntes Ammoniumdiuranat dargestellt durch Lösen von jeweils 100 g $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$ in 1 l Wasser und anschließendes Fällen mit 250 ml konzentriertem Ammoniak (zur Analyse). Der Niederschlag wird abgesaugt (Büchner-Trichter) und mit warmem und kaltem Wasser gewaschen. Darauf erfolgt Trocknung bei 120 °C im Trockenschrank).

Die Zersetzung des Ammoniumdiuranats bei maximal 740 °C an der Luft führt binnen 24 Stunden zu moosgrünem U_3O_8.

Die Zersetzung des Ammoniumdiuranats bei 450 °C in einem SIMON-MÜLLER-Ofen, der mit trockenem Sauerstoff gespült wird, ergibt nach 48 Stunden orangerotes UO_3. Dieses wird sofort nach Beendigung der Reaktion in noch warmem Zustand abgefüllt und in den Exsikkator verbracht. Hier und bei Wägungen des UO_3 muß sehr schnell gearbeitet werden, da das Oxid leicht hygroskopisch ist.

7.2.3 α-Fe_2O_3

In Abänderung einer Literaturvorschrift [75] werden 100 g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9\ H_2O$ (zur Analyse, MERCK) in 250 ml Wasser gelöst und in der Kälte 100 ml konzentrierter Ammoniak unter Umrühren zugegeben. Das ausgefallene Hydroxid wird 3mal in 1 l kaltem Wasser aufgeschlämmt und nach Absitzenlassen dekantiert. Dann erfolgt Anrühren des Hydroxids mit konzentrierter KOH bis die Mischung etwa 2N an Kaliumhydroxid ist. Nach 4stündigem Stehenlassen und nachfolgender Einleitung von Wasserdampf für zwei Stunden (2 l Kolben) entsteht quantitativ gelbrotes Fe(O)OH. Überschüssiges KOH läßt sich mit etwas mehr als der theoretisch benötigten Menge an NH_4Cl umsetzen. Dann erfolgt Auswaschen bis zur Chloridfreiheit und Trocknung sowie die Darstellung des α-Fe_2O_3 bei maximal 300 °C im SIMON-MÜLLER-Ofen.

7.2.4 Aktiviertes Co_2O_3

$Na_3[Co(NO_2)_6]$ wird nach einer Literaturvorschrift dargestellt. Der Ansatz beträgt jeweils 1/1o der angegebenen Menge [75]. Der Niederschlag der nach der Oxidation des Co^{2+} entsteht, wurde verworfen. Nach Darstellung des Komplexes erfolgte 2maliges Umfällen mit Alkohol. Nach Lösen der gereinigten Natriumverbindung in Wasser und Versetzen mit etwas mehr als der berechneten Menge an NH_4Cl fällt das schwerlösliche Ammoniumsalz $(NH_4)_3[Co(NO_2)_6]$ aus. Nach Waschen mit Wasser bis zur Chloridfreiheit und einmal mit Alkohol erfolgt Trocknung im Exsikkator. Co_2O_3 ist anschließend bei Erhitzen im SIMON-MÜLLER-Ofen bei maximal 3oo °C darstellbar.

7.2.5 Aktiviertes In_2O_3

Käufliches Indiumoxid wird in konzentrierter Salzsäure gelöst, nach Verdünnen mit etwas mehr als der berechneten Menge an Oxalsäure gefällt, abgenutscht und mit Wasser ausgewaschen. Die Zersetzung des Oxalats bei Temperaturen von 7oo °C bis 8oo °C liefert aktiviertes In_2O_3.

7.3 Darstellungsmethoden

7.3.1 Die Carbonatmethode

Der Bariumanteil wird in Form des Carbonats eingesetzt, die übrigen Komponenten in Form der Oxide. (Ausnahme: Magnesium; Ausgangsverbindung ist Magnesiumhydroxid). Nach Homogenisierung des Gemenges in der Achatreibschale und anschließende Überführung in Sinterkorundschiffchen erfolgte in der Regel Erhitzen (ohne Zwischenstufen) bei 11oo °C bis 13oo °C.

7.3.2 Die Nitratmethode

Barium wird in Form von $Ba(NO_3)_2$ eingesetzt, die übrigen Komponenten als Oxide. (Ausnahme: Siehe bei der Carbonatmethode). Die Einwaage des Gemenges erfolgt im Becherglas mit nachfolgender Zugabe von etwa 5 ml konzentrierter Salpetersäure. Nach dem Aufkochen und Eindampfen bis zur Trockene (bei abgedecktem Becherglas, da das Eindampfen meist mit heftigem Spritzen verbunden ist), sowie Zersetzung der Nitrate bei 5oo °C im SIMON-MÜLLER-Ofen, läßt sich das Gemisch in der Achatreibschale homogenisieren und in Sinterkorundmaterial überführen. Darauf folgt ein Glühvorgang bei 7oo °C und anschließende, längere Glühbehandlungen bei 11oo °C bis 13oo °C.

Die Zwischenstufe bei 7oo °C ist besonders bei Darstellungsversuchen mit Indium und Scandium wichtig. Im Gegensatz zu der in der Literatur zum Beispiel für Scandiumnitrat genannten Zersetzungstemperatur (63o °C [77]) wird bei den beschriebenen Reaktionsgemischen die vollständige Zersetzung der Nitrate erst bei 7oo °C beobachtet. (Das ist erkenntlich an der Entwicklung nitroser Gase im Reaktionsgemisch bei Steigerung der Temperatur von 5oo °C auf 7oo °C. Erst oberhalb 7oo °C ist keine weitere Gasentwicklung festzustellen).

7.3.3 Die Jodatmethode

Diese Darstellungsmethode fand nur Anwendung für eisenhaltige Präparate. Dazu wurde $Fe(NO_3)_3 \cdot 9\ H_2O$ (zur Analyse, MERCK) in Wasser gelöst und zur Herstellung des Eisenjodates $Fe(JO_3)_3$ mit etwas mehr als der theoretisch benötigten Menge an HJO_3 gefällt. Nach Abfiltrieren und Auswaschen mit Wasser erfolgte die Trocknung bei 6o °C für 24 Stunden. Das dargestellte Eisenjodat dient mit den Komponenten WO_3 und $Ba(OH)_2 \cdot 8\ H_2O$ im Gemisch als Ausgangsmaterial für eine weitere Behandlung analog zur Carbonatmethode mit einer Glühtemperatur von zunächst 8oo °C.

7.3.4 Die Nitratmethode mit Lösungen

Die Lösungen wurden hergestellt durch Eintragen von gepulvertem Fe und Co in verdünnte Salpetersäure. Die weitere Verarbeitung erfolgte analog zur Nitratmethode ab der Zugabe von Säure zum Gemisch der eingewogenen Ausgangssubstanzen. Der Gehalt der Lösungen an Fe und Co ließ sich komplexometrisch bestimmen [78]. Dazu war die Eichung von Pipetten und Meßkolben notwendig. (Das ist bei Fehlern der volumetrischen Meßgeräte von 1 % und mehr erforderlich). Die Titerstellung der als Maßlösung verwendeten o.1 M Titriplex III Lösung konnte mit Hilfe einer frisch bereiteten Lösung von 99.98 % Ni in verdünnter HNO_3 bei möglichst genauer Einwaage des Nickelpulvers überprüft werden.

7.3.5 Vergleichende Betrachtungen

Für die Darstellung der in 2 besprochenen Präparate und zur Veranschaulichung der dort beschriebenen Abhängigkeit der Menge an vorhandenen Verunreinigungen von der Art des Ausgangsmaterials sind im vorliegenden Abschnitt einige ausgewählte Beispiele von Darstellungsarten in tabellarischer Form zusammengefaßt.

Die Verunreinigung von Reaktionsansätzen zur Darstellung von $Ba_2Fe_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ ist stark von der Beschaffenheit des verwendeten Eisenoxides abhängig. In Tabelle 33 sind Darstellungsversuche nach der Nitratmethode mit verschiedenen Eisenoxiden und die Resultate derselben zusammengestellt.

Eine deutliche Abnahme der Menge der Verunreinigungen läßt sich bei dem Reaktionsansatz erkennen, bei dem ein nach 7.2.3 selbst hergestelltes Fe_2O_3 Verwendung fand. Dies umsomehr als für ein solches Ausgangsprodukt kürzere Reaktionszeiten bei gleichzeitig verringerter Glühtemperatur vorliegen.

Bei Darstellungsversuchen für die Zusammensetzung $Ba_2Co_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ ist eine ähnliche Abhängigkeit der Menge der Verunreinigungen

Tabelle 33

Darstellungsversuche für die Zusammensetzung $Ba_2Fe_{2/3}\square_{1/3}WO_6$

Fe_2O_3	A	B	C	D	E	Bedingungen
MERCK	1oo	11o	4o	4	8o	25o Stunden 1ooo - 14oo °C
BASF	1oo	7o	3o	4	3o	55o Stunden 11oo - 145o °C
nach 7.2.3	1oo	2o	5	3	5o	125 Stunden 1o5o - 11oo °C

A - Höhe des 22o-Reflexes der Perowskitphase;
B - Höhe des 112-Reflexes von $BaWO_4$;
C - Höhe des oo4-Reflexes von $BaWO_4$;
D - Anzahl der Reflexe, die weiteren Verunreinigungen zugeordnet werden;
E - Gesamtreflexhöhe für die in D genannten Reflexe

Tabelle 34

Darstellungsversuche für die Zusammensetzung $Ba_2Co_{2/3}\square_{1/3}WO_6$

Co_2O_3	A	B	C	D	E	Bedingungen
1	1oo	75	15	6	9o	33o Stunden 8oo - 1ooo °C
2	1oo	5	1o	5	2o	31o Stunden 8oo - 1ooo °C

A bis E siehe Tabelle 33
1 Nitratmethode nach 7.3.2 mit Co_2O_3 (MERCK)
2 Nitratmethode mit Lösungen nach 7.3.4

Tabelle 35

Darstellungsversuche mit verschiedenen Stöchiometrien von Indiumpräparaten

	A	B	C	D	E	Bedingungen
1	1oo	9	4	2	8	115o Stunden 1ooo - 13oo °C
2	1oo	-	-	2	8	
3	1oo	177	23	-	-	
4	1oo	-	-	-	-	27o Stunden 13oo °C

1 - $Ba_2In_{2/3}\square_{1/3}WO_6$
2 - $Ba_2In\square_{1/6}W_{5/6}O_6$
3 - $Ba_{3/2}\square_{1/2}InWO_6$
4 - $Ba_3In_2WO_9$
A bis E siehe Tabelle 33

Tabelle 36

Darstellungsversuche für die Zusammensetzung $Ba_2Sc_{2/3}\square_{1/3}WO_6$

Methode	A	B	C	D	E	Bedingungen
Carbonat	1oo	2o	1o	1	1o	35o Stunden 12oo - 13oo °C
Nitrat	1oo	1o	5	1	1o	43o Stunden 12oo - 13oo °C

Carbonatmethode nach 7.3.1,
Nitratmethode nach 7.3.2;
A bis E siehe Tabelle 33

von der Darstellungsmethode feststellbar. In Tabelle 34 sind Ansätze nach der Nitrat- bzw. nach der Nitratmethode mit Lösungen nach 7.3.4 verglichen. Hier ist bei ähnlichen Zeiten und gleicher Reaktionstemperatur das durch Zersetzung aus dem Nitrat entstehende Co_2O_3 als das reaktivere anzusehen.

Bei Präparationen zur Zusammensetzung $Ba_2In_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ wurde eine Reihe von anderen Stöchiometrien ausprobiert. Einen Überblick über die entstandenen Phasen im Mengenvergleich mit den Verunreinigungen gibt Tabelle 35. Für alle Ansätze kam die Arbeitsvorschrift 7.3.1 (Carbonatmethode) zur Anwendung. Die Verbindung $Ba_3In_2WO_9$ ist nach 27o Stunden bei 13oo °C homogen. Präparate der Zusammensetzung $Ba_2In\square_{1/6}W_{5/6}O_6$ weisen kein $BaWO_4$ auf, dafür jedoch andere Verunreinigungen. Ansätze mit dem geringsten Gehalt an Barium ($Ba_{3/2}\square_{1/2}InWO_6$) übertreffen in der Menge des gebildeten $BaWO_4$ sogar den Anteil der Perowskitphase.

Tabelle 36 zeigt den Vergleich der Nitrat- mit der Carbonatmethode an Präparationen zur Stöchiometrie $Ba_2Sc_{2/3}\square_{1/3}WO_6$. In beiden Fällen wurde käufliches Sc_2O_3 eingesetzt. Bei ähnlichen Reaktionszeiten und gleichen Temperaturen ist kein wesentlicher Einfluß der Arbeitsmethode auf das Resultat der Darstellungsversuche zu erkennen.

7.3.6 Spezielle Arbeitsverfahren

Die Korundschiffchen, in denen Präparationen von Eisen- und Cobaltverbindungen vorgenommen wurden, müssen vorab gezielt verunreinigt werden. (Das geschieht am besten durch Eintragen von Metallnitratlösungen und kurzes Erhitzen im SIMON-MÜLLER-Ofen). Andernfalls wandert ein nicht unbeträchtlicher Teil des Co_2O_3 oder Fe_2O_3 (irreversibel) in das Korundgitter des Tiegelmaterials. Das ist bei Verwendung fabrikneuer Schiffe an der Braunfärbung einerseits und der Bildung herrlichen Thenard's Blaues andererseits nach der ersten Glühperiode erkennbar.

Präparationen mit Fe und Co dürfen nur separat vorgenommen werden. Der Dampfdruck von Eisen- und Cobaltoxid ist bei Temperaturen um 1300 °C höher als erwartet. Das zeigt sich im Fall des Cobalts wiederum bei Verwendung neuer Schiffchen zur Abdeckung des Präparates. Auch hier bildet sich bereits nach dem ersten Glühvorgang Thenard's Blau. Bei nicht abgedeckten Schiffchen mit Eisenverbindungen läßt sich nach einigen Glühperioden in benachbarten Schiffchen, die zunächst kein Fe enthielten, dieses in Spuren nachweisen. (Dabei können sogar bis zu zwei Leerschiffchen dazwischen liegen).

7.3.7 Durchführung der Hochtemperaturreaktionen

Die bereits erwähnten Korundschiffchen bestehen aus Degussit AL 23 und AL 24. Die konstruktive Form wurde von H. J. SCHITTENHELM entwickelt und ist auf den platzsparenden Einsatz in Rohröfen abgestimmt.

Für Temperaturen bis 1300 °C wurden Rohröfen ROK R 4/60 mit Kanthalheizelementen eingesetzt (HERAEUS). Für Temperaturen bis 1500 °C kamen Dilatometeröfen (NETZSCH) zur Verwendung, die gesinterte SiC-Rohre als Heizelemente enthalten.

Die Messung und Regelung der Temperaturen erfolgte grundsätzlich mit Pt-RhPt-Thermoelementen unterschiedlicher Drahtstärken. Bei Temperaturen oberhalb 1300 °C empfahl sich dabei die Verwendung von Thermopaaren mit 0.7 mm ø. (Diese weisen gegenüber solchen mit 0.5 mm ø eine deutlich erhöhte Lebensdauer auf).

7.4 Röntgenographische Untersuchungsmethoden

Alle zur Auswertung gelangenden Zählrohraufnahmen wurden auf Zählrohrgoniometern 1120 und 1130 (PHILIPS) aufgenommen. Als

Detektor dient das Proportionalzählrohr PW 1965 in Verbindung mit einem ratemeter PW 642o. Zur Verwendung kam $Cu_K\alpha$-Strahlung. Für Routinemessungen betrug die Registriergeschwindigkeit o.5 °/min. Die erhaltenen Reflexe sind korrigiert in Bezug auf eine vom Gerät ausgegebene Winkelmarke (in einem Abstand von o.5 °). Diese wiederum ist berichtigt mit Hilfe des 22o-Reflexes von Gold. (2ϑ = 64.58 ° für $Cu_K\alpha_1$). Bei deutlicher $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung wurde getrennt ausgewertet und für beide Reflexe die Gitterkonstante berechnet. Die vergleichsweise großen Ungenauigkeiten von Interferenzen mit $2\vartheta < 35$ ° ließen sich durch Eliminieren der entsprechenden Reflexe beseitigen. Eine Optimierung der Gitterparameter wurde über die Minimierung der Differenzen der $\sin^2\vartheta$-Werte (beobachtet und gefunden) durchgeführt.

Zur Messung der Intensitätsaufnahmen wurde anstelle des sonst verwendeten Objektträgers ein Rahmen benutzt, in dessen Vertiefung die Substanz liegt. Der Vorschub des Goniometers beträgt o.125 °/min. Die so erhaltenen Zählrohrdiagramme werden auf Transparentpapier mit 9o g/m^2 aufgezeichnet, die Reflexe ausgeschnitten und ihre Masse durch Wägung bestimmt.

7.5 Diffuse Reflexionsspektren

Die Messung der Reflexionsspektren erfolgte am DMR 21 ZEISS), in Verbindung mit dem Reflexionsansatz ZR 21 (ZEISS). Die Einstrahlung mit Hilfe einer Halogenlampe ist polychromatisch und diffus. Die Abnahme des reflektierten Lichtes erfolgt unter 8 ° zur Flächennormalen der Probe. Meßgeometrie ist d^R_8 [79]. Die Monochromatisierung erfolgt erst nach der Abnahme des reflektierten Lichtes.

Im Bereich von 25oo nm bis 6oo nm wird sublimierter Schwefel als Standard und eine PbS-Zelle als Detektor benutzt, im Bereich von 8oo nm bis 325 nm dient $BaSO_4$ als Standard, der Photoempfänger R 446 als Detektor.

7.6 IR-, FIR- und Ramanspektren

Die Messung der IR-Spektren wurde an einem IR 2o A (BECKMAN) vorgenommen. Das Gerät mißt im Bereich von 4ooo cm^{-1} bis 25o cm^{-1}. Für Routinemessungen wurde der gesamte Bereich in lo Minuten, für gut aufgelöste Spektren in 46 Minuten registriert.

Zur Präparation der Proben diente die KBr-Preßtechnik bei einem maximalen Preßdruck von lo kbar. Das IR 2o A wird im Zweistrahlbetrieb benutzt. Referenz ist eine klare KBr-Tablette ohne Substanz.

Die FIR-Spektren wurden auf einem IFS 114c (BRUKER) gemessen im Bereich von 5o cm^{-1} bis 65o cm^{-1}. Die Probe ist dabei in Polyäthylen eingepreßt.
Die Ramanspektren für die in 4 beschriebenen Verbindungen wurden an einem nicht handelsüblichen Gerät im MPI für Festkörperforschung Stuttgart gemessen. Die Streuung erfolgte an einer etwa 1 mm starken auf eine Glasplatte gepreßten Substanzschicht.

Die Ramanspektren der in 5 besprochenen Substanzen wurden durch Messung an einem Modell PH 1 (CODERG) erhalten. Die Präparate befinden sich dazu in Glaskapillaren.

Als Erregerlinie diente die Linie eines Kryptonlasers bei 647.1 nm.

7.7 Lumineszenzmessungen

7.7.1 Anlage 2

Alle in 4 beschriebenen Messungen der Photolumineszenzspektren und die Untersuchungen an $Ba_2MgTe_{0.95}U_{0.05}O_6$ wurden an einer Versuchsanordnung folgender Konfiguration durchgeführt:

Das Licht einer Xenonhochdrucklampe XBO 45o (OSRAM), gespeist von einem Spezialnetzgerät VX 45o KR-1A (SIEMENS), trifft nach der spektralen Zerlegung in einem Monochromator MM 12 (ZEISS) und Fokussierung auf die Probe. Das von der Probe (ungefähr senkrecht zur Einstrahlungsrichtung) emittierte Licht wird in einem zweiten Doppelmonochromator MM 12 erneut spektral zerlegt und trifft in der Verlängerung der optischen Achse des Monochromators auf den Photomultiplier 7265 (RCA) mit S-2o-Kathode. Bei onstant gehaltener Wellenlänge des ersten und variabler Wellenlänge des zweiten Monochromators lassen sich die Emissionsspektren, bei umgekehrtem Vorgehen die Anregungsspektren der untersuchten Proben registrieren. Der Multiplier wird gespeist vom High Voltage Supply 246 (KEITHLEY). Für die Messungen der Spektren lag die Saugspannung bei 1.8 kV. Der Ausgang des Empfängers ist mit einem Picoammeter 417 (KEITHLEY) verbunden. Das verstärkte Signal wird mit Hilfe eines Kompensationsschreibers registriert. Die Spektren lassen sich mit einer Wellenlängenmarkierung kalibrieren.

Die Messung der Abklingprozesse erfordert folgende Änderungen der Anordnung:

Die Lichtquelle XBO 45o wird ersetzt durch einen Stickstofflaser (NOVOTEK) mit einer Wellenlänge von 347 nm. Das Laserlicht wird mit Hilfe eines Spiegels auf die Probe abgebildet. Zusätzlich wird eine negativ vorgespannte Photodiode so angeordnet, daß sie das Streulicht der Laseremission an der Probe aufnimmt. Der Betrieb des Multipliers erfolgt bei 2 kV, die Signalverarbeitung digital mit dem Filter Amplifier 454 (ORTEC), dem Discriminator 463 (ORTEC) und dem Multi channel Analyzer (MCA) 624o (ORTEC). Die Photodiode startet (nach Signalaufbereitung im Tektronixoszillographen 475) den MCA. Dieser summiert bei einer eingestellten Kanalvorschaltzeit von 1o µsec die jeweils gemessenen counts in 256 Kanälen auf. Da der Laser im Pulsbetrieb arbeitet (5o Hz), wird durch jeden Laserpuls das Experiment neu gestartet, die counts in den 256 Kanälen akkumuliert. Die im MCA gespeicherten Daten können nach Beendigung des Experiments auf einem Drucker-

Terminal TELETYPE ASR 33 ausgegeben werden.

7.7.2 Die eigene Meßanlage 1

Als Lichtquelle wird wie oben eine XBO 45o verwendet. Der Aufbau der Versuchsanordnung ist analog. Statt der Doppelmonochromatoren MM 12 kommen zwei Einfachmonochromatoren M4QII (ZEISS) zur Verwendung. Als Photoempfänger wird ein 1P28 benutzt. (Siehe dazu auch 6.5). Der Multiplier wird gespeist vom Photometersystem PMQ II (ZEISS), das Ausgangssignal im gleichen Gerät verstärkt und einem Kompensationsschreiber 255 (LINEAR) zugeführt. Der zweite Monochromator besitzt einen Motorantrieb, der es gestattet, die Lumineszenzspektren zu messen. Die Kalibrierung der Spektren erfolgt manuell durch Betätigen eines zusätzlichen Markers am Schreiber. Die Registrierung von Anregungsspektren ist bei diesem Aufbau nicht möglich.

Zur Auflösung der Struktur von Spektren bei tiefen Temperaturen wird der Vervielfacher bei 8oo V betrieben (Stellung HV II am PMQ II System). Die guten Eigenschaften des Vorverstärkers im Kompensationsschreiber 255 werden mit ausgenützt. Um kleine Spaltwerte zu erreichen kann die maximale Verstärkung des 1 mV-Bereiches gewählt werden. Die Verstärkung des Photometersystems ist ebenfalls auf Maximum gebracht.

7.7.3 Tieftemperaturmessungen

Bei der Anlage 2 nach 7.7.1 kann ein Cryocooler Modell 21 (CRYOGENICS TECHNOLOGY) mit einem Temperatursteuergerät (OXFORD) zur Kühlung verwendet werden. Die Proben befinden sich auf einem Aluminiumträger, das Meßsystem ist evakuiert (um den Wärmeaustausch mit der Umgebung einzuschränken). Mit Hilfe einer zweistufigen Kältemaschine lassen sich Temperaturen

um etwa lo K erzielen.

Bei der eigenen Meßeinrichtung nach 7.7.2 kann bislang nur mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Dazu wird ein Spezialdewar aus Quarz in den Strahlengang gebracht, die Probe in den Dewar gesetzt und nach Anblasen mit Luft (zur Verhinderung der Wasserkondensation auf der Außenwand) dieser mit flüssigem Stickstoff befüllt. Da der Rauschpegel, der durch die Siedeverzüge des flüssigen N_2 verursacht wird, die Qualität der Messung verschlechtert, empfahl es sich, die zu untersuchenden Proben direkt an der Innenwand des Dewars zu fixieren und dahinter ein Stück schwarzes Papier anzuordnen. Auf diese Weise läßt sich der Rauschpegel spürbar verringern.

7.7.4 S_{norm}-Werte

Diese Werte wurden berechnet aus dem Quadrat der Spaltbreitenprodukte (in mm) der beiden verwendeten Monochromatoren. Der Kehrwert des S_{norm}-Werts kann innerhalb einer Meßreihe als grobes Maß für die Lumineszenzintensität von Proben angesehen werden

7.8 Verwendete Rechenprogramme

Für die Berechnungen der theoretischen Röntgeninterferenzintensitäten von Pulverproben wurde das Programm LAZY PULVERIX von K. YVON, W. JEITSCHKO und E. PARTHE [8o) 81)] verwendet.

Die Programme zur Berechnung von Bindungskraftkonstanten und Atomabständen aus schwingungsspektroskopischen Daten von A. FADINI sind in einer Programmsammlung der Kernforschungsanlage Jülich (dortiges Institut für Festkörperforschung) enthalten [42)].

Die Korrektur der in 4 beschriebenen Lumineszenzspektren konnte an einem Kleinrechnersystem TEK 4051 (TEKTRONIX) vorgenommen werden. Die Eingabe der Daten erfolgte durch Digitalisierung der gemessenen, unkorrigierten Spektren mit Hilfe des graphischen Tabletts 4956 (TEKTRONIX) durch punktweises manuelles Abtasten von Spektren und Kalibrierung. Nach der Linearisierung der Wellenlängenachse und Spektrenkorrektur [67] erfolgte die Ausgabe am Plotter 4662 (TEKTRONIX).

7.9 Analysendaten, Arbeitsvorschriften und Dichtewerte

7.9.1 $Ba_3PrTa_3\square O_{12}$

Die Durchführung der Bariumbestimmung an $Ba_3PrTa_3\square O_{12}$ erfolgte analog der in 7.9.3 angegebenen Arbeitsvorschrift mit Hilfe der Flammenphotometrie.

$Ba_3PrTa_3\square O_{12}$
Bariumgehalt: 32.0 % berechnet,
31.8 % gefunden.

7.9.2 $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_xU_{1-x}O_6$

Die Arbeitsvorschriften zur gravimetrischen Bestimmung von Uran und Wolfram als Oxinat sind in der Dissertation von H. J. SCHITTENHELM beschrieben [34]. Die Dichtewerte wurden pyknometrisch bestimmt. Als Benetzungsflüssigkeit diente n-Octan (das durch Destillation gereinigt ist). Gemessen wurde bei 22.2 °C. Die Berechnungsformel für die experimentelle Dichte lautet:

$$(7) \qquad \varrho_S = \frac{m_S}{V_{ges} - \frac{m_{ges} - m_s}{\varrho_0}}$$

mit ϱ_S als Dichte der Substanz,
m_s als Substanzmasse,
m_{ges} als Gesamtmasse,
V_{ges} als Gesamtvolumen und
ϱ_0 als Dichte des n-Octans.

Analysendaten und Dichtewerte für $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}W_xU_{1-x}O_6$
Dichtewerte in g/cm^3. Die theoretischen Dichten sind unter Anahme des Lückenmodells berechnet.

x	W % gef.	W % ber.	U % gef.	U % ber.	ϱ gef.	ϱ ber.
o.o	-	-	33.5	33.4	6.9_2	7.162
o.1	-	-	3o.1	3o.3	$7.o_2$	7.152
o.25	-	-	25.3	25.5	7.2_o	7.178
o.4	-	-	2o.5	2o.6	7.1_2	7.239
o.5	-	-	17.o	17.3	7.1_2	7.248
o.6	-	-	14.o	14.o	7.2_9	7.272
o.75	-	-	8.9	8.8	7.1_5	7.272
o.9	24.9	25.9	-	-	7.1_8	7.312
o.95 K	26.o	26.4	-	-	7.1_6	7.313
o.99 K	27.2	27.6	-	-	7.2_5	7.313
o.95 H	26.o	26.4	-	-	7.3_4	7.567
o.99 H	27.2	27.6	-	-	7.3_2	7.568

Die theoretische Dichte ist nach folgender Formel berechnet:

$$(8) \qquad \varrho_{Rö} = \frac{n \cdot MG}{V \cdot N_L}$$

mit n als der Zahl der Formeleinheiten,
MG als Molekulargewicht
V als Volumen der Elementarzelle und
N_L - der Loschmidtzahl.

7.9.3 $Ba_2MgTe_xU_{1-x}O_6$

Die Bariumanalysen wurden auf einem BECKMAN Atomabsorptionsspektralphotometer 1248 (Analog) flammenphotometrisch durchgeführt. Dazu mußten etwa loo mg Substanz in der Hitze in konzentrierter HCl unter Zusatz von H_2O_2 von jeder zu untersuchenden Probe in Lösung gebracht werden. Nach Abkühlen und Überführen in Meßkolben von loo ml sowie Auffüllen derselben mit Wasser erfolgte Verdünnung auf das lofache Volumen (1 l Meßkolben). Die nun etwa 5o ppm enthaltende Lösung ließ sich gegen Standards bestimmen, die auf die gleiche Weise hergestellt wurden wie die Proben.

x	% Ba	% Ba	ϱ	ϱ
	gef.	beber.	gef.	ber.
o.o	43.4	43.4	$7.o_1$	7.14
o.1	44.o	44.2	6.9_7	7.o6
o.25	44.6	45.4	6.8_6	6.97
o.4	47.o	46.7	6.7_6	6.88
o.5	47.5	47.5	6.6_2	6.8o
o.6	48.3	48.5	6.5_5	6.74
o.75	5o.o	5o.o	6.5_o	6.66
o.9	51.5	51.5	6.4_4	6.56
o.95	52.3	52.o	6.4_1	6.52
o.99	52.9	52.5	6.3_7	6.48
1.o	53.o	52.6	6.3_7	6.46

Dichtewerte in g/cm^3.

8 Literaturverzeichnis

1) F. S. GALASSO,
Structure, Properties and Preparation of Perovskite-Type Compounds,
International Series of Monographs in Solid State Physics, Volume 5, Pergamon Press, Oxford, 1969

2) J. B. GOODENOUGH, J. M. LONGO,
Landolt-Börnstein, Neue Serie, Gruppe III, Band 4a,
Springer Verlag, Berlin, 197o

3) E. G. STEWARD, H. P. ROOKSBY,
Acta Crystallogr. A4, 5o3 (1951)

4) G. BLASSE,
J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 993 (1965)

5) S. KEMMLER-SACK, I. HOFELICH,
Z. anorg. allg. Chem. 388, 4 (1972)

6) A. L. PATTERSON, J. S. KASPER,
International Tables for X-Ray Crystallography, Volume II, page 342, The Kynoch Press, Birmingham, 1957

7) S. KEMMLER-SACK, W. WISCHERT, U. TREIBER,
Z. anorg. allg. Chem. 444, 19o (1979)

8) W. WISCHERT, H. J. SCHITTENHELM, S. KEMMLER-SACK,
Z. anorg. allg. Chem. 448, 119 (1979)

9) W. WISCHERT, H. J. SCHITTENHELM, S. KEMMLER-SACK,
Z. anorg. allg. Chem. 439, 25o (1978)

1o) H. J. SCHITTENHELM, S. KEMMLER-SACK,
Z. anorg. allg. Chem. 425, 175 (1976)

11) E. J. FRESIA, L. KATZ, R. WARD,
J. Amer. Chem. Soc. 81, 4783 (1959)

12) L. BRIXNER,
J. Phys. Chem. 64, 165 (196o)

13) F. S. GALASSO, W. DARBY, J. PYLE,
unveröffentlichte Arbeiten der United Aircraft Corporation Research Laboratories

14) S. KEMMLER-SACK,
Persönliche Mitteilung

15) H. ROLLER, W. WISCHERT,
Unveröffentlichte Ergebnisse

16) R. D. SHANNON,
Acta Crystallogr. A32, 751 (1976)

17) G. RAUSER,
Dissertation, Tübingen, 1978

18) W. E. ADDISON,
Grundzüge der Strukturchemie anorganischer Verbindungen,
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1971

19) H. J. ROTHER,
Dissertation, Tübingen, 1978

2o) R. C. WEAST,
Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc.,
57th Edition, Cleveland, 1976

21) J. M. LONGO, R. WARD,
J. Amer. Chem. Soc. 83, 2816 (1961)

22) J. M. LONGO, L. KATZ, R. WARD,
Inorg. Chem. 4, 235 (1965)

23) S. KEMMLER-SACK, I. JOOSS,
Z. anorg. allg. Chem. 439, 232 (1978)

24) F. SEVEQUE, P. DELAMOYE, P. POIX, A. MICHEL,
C. R. Acad. Sci., Ser. C 269, 1536 (1969)

25) G. MATZEN, P. POIX,
J. Solid State Chem. 33, 341 (198o)

26) U. HOFMANN, W. RÜDORFF,
Anorganische Chemie,
Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig, 2o. Auflage, 1969

27) C. SCHOLZ,
Diplomarbeit, Tübingen, 1977

28) S. KEMMLER-SACK,
Z. anorg. allg. Chem. 461, 151 (198o)

29) H. H. CASPERS, H. E. RAST, R. A. BUCHANAN,
J. Chem. Phys. 43, 2124 (1965)

3o) S. KEMMLER-SACK,
Z. anorg. allg. Chem. 4o2, 232 (1973)

31) H. J. ROTHER, S. KEMMLER-SACK, U. TREIBER, W. R. CYRIS,
Z. anorg. allg. Chem. 466, 131 (198o)

32) M. J. WEBER,
J. Chem. Phys. 48, 4774 (1968)
33) J. Th. W. de HAIR,
J. Solid State Chem. 33, 33 (198o)
34) H. J. SCHITTENHELM,
Dissertation, Tübingen, 1976
35) W. WISCHERT,
Diplomarbeit, Tübingen, 1976
36) S. KEMMLER-SACK, I. HOFELICH,
Z. anorg. allg. Chem. 388, 4 (1972)
37) S. KEMMLER-SACK, I. JOOSS,
Z. anorg. allg. Chem. 44o, 2o3 (1978)
38) S. KEMMLER-SACK, I. SEEMANN,
Z. anorg. allg. Chem. 411, 61 (1975)
39) S. KEMMLER-SACK, I. SEEMANN, H. J. SCHITTENHELM,
Z. anorg. allg. Chem. 422, 115 (1976)
4o) C. K. JØRGENSEN,
Progress in Inorganic Chemistry 12, 1o1 (197o)
41) H. J. SCHITTENHELM,
Unveröffentlichte Ergebnisse
42) A. FADINI,
Schwingungsspektroskopie, Programmsammlung für Programmrechner Texas Instruments SR 52, Kernforschungsanlage Jülich GmbH
43) S. P. McGLYNN, J. K. SMITH,
J. Mol. Spectrosc. 6, 164 (1961)
44) N. V. STAROSTIN,
Opt. Spektrosk. 32, 82o (1972)
45) L. G. MOROZOVA, P. P. FEOFILOV,
Opt. Spektrosk. 35, 789 (1973)
46) A. M. MOROZOV, L. G. MOROZOVA, P. P. FEOFILOV,
Opt. Spektrosk. 32, 1oo (1972)
47) D. E. ONOPKO, E. P. PASHNINA, N. V. STAROSTIN,
Opt. Spektrosk. 38, 658 (1975)
48) A. ZALKIN, D. H. TEMPLETON,
J. Chem. Phys. 4o, 5o1 (1964)

49) M. I. KAY, B. C. FRAZER, I. ALMODOVAR.
J. Chem. Phys. 4o, 5o4 (1964)
5o) A. F. WELLS,
Structural Inorganic Chemistry, Clarendon Press, Oxford,
Fourth Edition, 1975
51) A. H. REIS, H. R. HOEKSTRA, E. GEBERT, S. W. PETERSON,
J. Inorg. Nucl. Chem. 38, 1481 (1976)
52) J. Th. W. de HAIR,
Thesis, Utrecht, 1975
53) G. BLASSE,
J. Electrochem. Soc. 115, 1o67 (1968)
54) F. A. COTTON, G. WILKINSON,
Anorganische Chemie,
Verlag Chemie, Weinheim, 2. Auflage, 1968
55) K. C. BLEIJENBERG,
Thesis, Utrecht, 1979
56) J. Th. W. de HAIR, G. BLASSE,
J. Luminesc. 8, 97 (1973)
57) D. D. KOELLING, D. E. ELLIS, R. J. BARTLETT,
J. Chem. Phys. 65, 3331 (1976)
58) M. BORING, J. H. WOOD,
J. Chem. Phys. 71, 32 (1979)
59) R. RIANDA, R. P. FRUEHOLZ, A. KUPPERMANN,
J. Chem. Phys. 7o, 1o56 (1979)
6o) W. B. LEWIS, L. R. ASPREY, L. H. JONES, R. S. McDOWELL,
S. W. RABIDEAU, A. H. ZELTMANN, R. T. PAINE,
J. Chem. Phys. 65, 27o7 (1976)
61) J. T. BELL, R. E. BIGGERS,
J. Mol. Spectrosc. 25, 312 (1968)
62) J. Th. W. de HAIR, G. BLASSE,
Chem. Phys. Lett. 36, 111 (1975)
63) A. W. SLEIGHT, R. WARD,
Inorg. Chem. 1, 79o (1962)
64) A. W. SLEIGHT, R. WARD,
Inorg. Chem. 3, 292 (1964)

65) A. FADINI, I. JOOSS, S. KEMMLER-SACK, G. RAUSER, H. J. ROTHER, E. SCHILLINGER, H. J. SCHITTENHELM, U. TREIBER,
Z. anorg. allg. Chem. 439, 35 (1978)
66) S. KEMMLER-SACK, I. SEEMANN,
Z. anorg. allg. Chem. 424, 229 (1976)
67) E. LIPPERT, I. SEIBOLD-BLANKENSTEIN, U. STAIGER, W. VOSS,
Z. Anal. Chem. 17o, 1 (1959)
68) W. WISCHERT,
Unveröffentlichte Ergebnisse
69) System Fluorimeter ZFM 4, Druckschrift der Firma CARL ZEISS, Oberkochen, Nr. 5o-654/Fluor-d
7o) Photomultipliers, EMI Druckschrift, Nr. Poool/E79
71) Photomultiplier 484o, RCA Druckschrift, Nr. lo.75/AG 3o38-3.76
72) Photodetector C 3lo34, RCA Datenblatt 3/74
73) Tips on the use of PMT's, RCA Druckschrift, Nr. PIT-711
74) M. COLE, D. RYER,
Electro Optical Systems Design, 16 (1972)
75) L. KOLDITZ,
Anorganikum, VEB Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1972, Seite 679
76) loc. cit. Seite 678
77) Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, Band 39 Tl Cl
78) Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex, Druckschrift der Firma MERCK, Darmstadt, 3. Auflage
79) G. KORTÜM,
Reflexionsspektroskopie, Springer Verlag, Berlin, 1969
8o) K. YVON, W. JEITSCHKO, E. PARTHE,
J. Appl. Cryst. lo, 73 (1977)
81) LAZY PULVERIX,
Programme to calculate theoretical X-ray and neutron diffraction powder patterns, Geneva 1. 12. 1977 from K. YVON, W. JEITSCHKO, E. PARTHE.

Lebenslauf

Wolfgang Wischert,
geboren am 16. 02. 1949 als Sohn des Ingenieurs
Alfred Wischert und seiner Frau Lucie, geborene Knerr,
in Kandern (Baden).

Schulbildung:
1956 bis 1960 Besuch der Mörikevolksschule in Tübingen
1960 bis 1968 Kepler-Gymnasium in Tübingen
Reifezeugnis vom 12. 06. 1968

Wehrdienst:
1968 bis 1969 Ableistung des 18monatigen Grundwehrdienstes,
Entlassung am 31. 12. 1969

Studium:
Beginnend mit dem Sommersemester 1970 Studium der Chemie
an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen.
Vordiplomprüfung in Chemie am 19. 10. 1972.
Diplomprüfung in Chemie am 02. 02. 1976.
Die Diplomarbeit mit dem Thema:
Über Sauerstoffperowskite $Ba_2B^{III}_{0.67}M^{VI}O_6$ unter besonderer
Berücksichtigung ihrer Lumineszenz
wurde in der Zeit vom August 1975 bis Januar 1976 am
Institut für anorganische Chemie I der Universität
Tübingen unter Anleitung von Frau Professor S. KEMMLER-SACK
durchgeführt.
März 1976 bis Mai 1981 Anfertigung der Dissertation mit
dem Thema:
Über Sauerstoffperowskite mit Ta^{5+}, Te^{6+}, W^{6+}, und U^{6+}
unter besonderer Berücksichtigung der Lumineszenz
am Institut für anorganische Chemie unter Anleitung von
Frau Professor S. KEMMLER-SACK.

Meine akademischen Lehrer waren:

E. BAYER, W. BRAUN, E. BREITMAIER, G. HÄFELINGER, R. HAMM,
M. HANACK, V. HOFFMANN, G. JUNG, S. KEMMLER-SACK, W. KÖNIG,
W. KRAUS, H. KRÜGER, D. KRUG, U. KUNZE, E. LINDNER,
I.P. LORENZ, H. MAUSER, E. MÜLLER, H. OBERHAMMER,
D. OELKRUG, H. PAUSCHMANN, G. PAUSEWANG, A. RIEKER,
W. RÜDORFF, W. RUNDEL, W. SCHWEIZER, F. F. SEELIG,
H. STEGMANN, J. STRÄHLE, H. STRAUB, E. STUMPP, H. SUHR,
W. VOELTER und W. ZEIL.

ifo druck
laubanger 15
8600 bamberg
tel.: 0951/64321